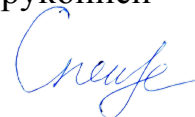


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Спешилов Иван Олегович

**Разработка процессов химической
металлизации высокопористых керамических
материалов для катализаторов**

05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

05.16.09 Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Ваграмян Тигран Ашотович
заведующий кафедрой инновационных
материалов и защиты от коррозии ФГБОУ ВО
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Гамбург Юлий Давидович
ведущий научный сотрудник лаборатории
строения поверхностных слоёв ФГБУН
«Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук (ИФХЭ РАН)»

Кандидат технических наук,
Одиноква Ирина Вячеславовна
доцент кафедры «Детали машин и теория
механизмов» ФГБОУ ВО «Московский
автомобильнодорожный государственный
технический университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Ярославский государственный
технический университет»

Защита состоится «29» сентября 2020 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного
совета РХТУ.05.02 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в
конференц-зале (ауд. 413).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан _____
дата

Учёный секретарь диссертационного совета
РХТУ.05.02, кандидат технических наук



Кондратьева Е.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Катализаторы на основе металлизированных высокопористых ячеистых материалов находят все большее применение в процессах улавливания газообразных радиоактивных отходов атомной промышленности, разложения озона, окисления монооксида углерода и др. Это обусловлено их высокой механической прочностью, относительно высокой удельной поверхностью в сочетании с низким аэродинамическим сопротивлением.

Одной из актуальных задач современной атомной промышленности является очистка газовых выбросов атомных электростанций от летучих радионуклидов - продуктов деления ядерного топлива, таких как Cs, I, Ru, Tc, H, Se, Sb, Te, Xe, Kr и др. Необходимым условием при утилизации радиоактивных отходов (РАО) является перевод их в безопасные для хранения формы при максимальном сокращении объема отходов.

В настоящее время в результате деятельности человека в атмосферу поступает около 300 миллионов тонн в год угарного газа. Из них 70-75 процентов выбросов создается сжиганием топлива в двигателях внутреннего сгорания, около 10 процентов - сжиганием угля и дров, примерно столько же - сжиганием бытовых отходов и около 5 процентов - лесными пожарами. Некоторая часть угарного газа создается промышленными технологическими процессами, например, металлургическими, нефтеперерабатывающими, химическими и др.

В современных авиационных системах подготовки воздуха производится его очистка от озона с целью предотвращения попадания в дыхательные пути человека. Специфическими требованиями к катализаторам для авиационных систем являются низкое аэродинамическое сопротивление (с учетом расхода воздушной смеси до 20 000 м³/час) и высокая механическая прочность в сочетании с высокой степенью конверсии.

Широко применяемые в настоящее время гранулированные катализаторы имеют следующие недостатки: высокое аэродинамическое сопротивление, истираемость и унос из зоны реакции.

Керамические высокопористые ячеистые катализаторы с каталитически активным слоем, полученным восстановлением в токе водорода осажденных из

растворов гидроксидов металлов, не имеют описанных недостатков.

Характерная арано-лабиринтная структура ВПЯМ, сочетающая транспортные макропоры размером 0,5-4,5 мм с микропорами узлов и перегородок размерами 0,1-10 мкм, позволяет эффективно проводить массообменные процессы с высокой степенью перемешивания и диспергирования газовой среды и создавать катализаторы с долей пустот более 90% от занимаемого объема, что позволяет использовать в установках с высокими скоростями газовых и жидкостных потоков. Прочный керамический каркас исключает такие присущие порошковому, таблетированному и экструдированному катализаторам недостатки, как истирание и унос.

Малообъемные, обеспечивающие компактное временное хранение радиоактивных отходов (РАО) керамические сорбенты могут быть подвержены захоронению путем цементирования или перевода в прочную химически стойкую керамику с добавлением специальных связующих или витрификацией (стеклованием) в специальных стекловаренных печах.

В РХТУ были разработаны высокопористые ячеистые сорбенты и катализаторы с нанесенным металлическим активным слоем (Co, Pd, V, Cu, Ag) и успешно испытаны в процессах дожигания монооксида углерода и углеводородов, восстановления оксидов азота, хемосорбции газообразных соединений радиоактивного цезия, радиоактивного йода, паров селена, теллура и сурьмы.

Металлический активный слой на указанных сорбентах и катализаторах формировался достаточно сложным многоступенчатым физическим способом – путем пропитки сетчато-ячеистого каркаса за одну или несколько операций в расплавах или растворах соответствующих солей с последующей термообработкой и восстановлением газообразным водородом в водородном реакторе при высоких температурах.

Помимо сложности изготовления, полученные таким способом катализаторы, обладают недостаточно высокими прочностью и каталитической активностью.

Более простым и перспективным способом формирования металлического слоя на поверхности высокопористых керамических материалов может быть способ химической металлизации.

В отличие от процессов химической металлизации пластмасс, которые

широко изучались и применяются для придания им необходимых технических свойств с целью решения различных практических задач, сведения по химической металлизации высокопористых ячеистых керамических материалов (ВПЯМ) в литературе практически отсутствуют.

Цель диссертационной работы

Разработка процессов химической металлизации керамических высокопористых ячеистых материалов с целью придания им высокой каталитической активности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

— установление влияния режимов получения высокопористого ячеистого керамического материала на процесс химической металлизации и на каталитическую активность металлизированных ВПЯМ;

— исследование влияния параметров процесса предварительной обработки керамической поверхности перед химической металлизацией на скорость металлизации и каталитическую активность металлизированных ВПЯМ;

— изучение влияния составов растворов и режимов процессов химической металлизации высокопористых керамических образцов на каталитические свойства металлизированных ВПЯМ.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы

Впервые показано влияние скорости потока электролита на равномерность распределения металла внутри ВПЯМ.

Установлено, что температурный режим спекания корундовой керамики влияет на скорость последующей металлизации и на каталитическую активность металлизированного ВПЯМ. Определена оптимальная температура спекания, которая составляла 1450°C.

Предложен технологический процесс предварительной подготовки поверхности корундовой керамики перед металлизацией, включающий обработку уайт-спиритом, травление в смеси плавиковой и серной кислот и обработку в палладиевом активаторе, позволяющий получать сплошные, мелкокристаллические, обладающие хорошей адгезией покрытия с высокой каталитической активностью.

Разработаны процессы получения ВПЯМ, металлизированных серебром, медью, никелем и кобальтом с высокой каталитической активностью.

Показано, что химически кобальтированные керамические образцы, предварительно покрытые оксидом церия, устойчивы к окислению в процессе конверсии CO до CO₂.

Положения, выносимые на защиту

1. Определение режима спекания корундовой керамики для улучшения последующего процесса металлизации ВПЯМ.

2. Способ подготовки керамической поверхности к металлизации.

3. Обоснование выбора составов растворов и режимов процессов металлизации ВПЯМ.

4. Способ увеличения стабильности раствора химического серебрения.

5. Способ повышения каталитической активности и срока службы катализаторов, изготовленных из кобальтированных керамических ВПЯМ.

6. Результаты исследования влияния скорости потока химической металлизации на равномерность распределения покрытия внутри керамических ВПЯМ.

Личный вклад соискателя

Автором лично исследованы все стадии предварительной подготовки поверхности, проведены все эксперименты по разработке составов растворов металлизации, самостоятельно получены керамические материалы и подготовлены образцы для физических и физико-химических исследований, проведена интерпретация полученных результатов.

Апробация работы

Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии – 2 доклада (Москва, 2016), 20-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), 3-ей Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» памяти Г. В. Акимова

(Москва, 2016), 5-ой Международной научно-технической конференции (Минск, 2018).

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журнале, индексируемом в базе данных Scopus. Опубликовано 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Получен патент на изобретение RU 2 644 462 C1 (опубликован 12.02.2018 бюллетень №5).

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 140 страницах, содержит 75 рисунков, 28 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 116 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Освещены актуальность проблемы, обоснован выбор объектов исследования, сформулирована цель работы.

Глава 1. Обзор литературы.

Рассмотрены некоторые каталитические процессы, виды высокопористой ячеистой керамики, стадии предварительной подготовки поверхности диэлектрических материалов перед химической металлизацией, а также составы растворов и режимы процессов химической металлизации (меднение, серебрение, палладирование, никелирование и кобальтирование) для различных материалов.

Глава 2. Методическая часть.

Описаны способы получения плоских и высокопористых керамических материалов, составы растворов и режимы процессов предварительной подготовки поверхности диэлектрических материалов перед химической металлизацией, приготовление растворов для химической металлизации и режимы их использования, а также методы и установки, используемые для контроля химических, физико-химических и каталитических свойств исследуемых образцов.

Таблица 1. Разработанные составы электролитов и режимы процессов металлизации ВПЯМ

Электролит	Состав					T, °C	pH	τ, мин
Серебрение (аммиач.)	AgNO ₃ – 2 г/л	Глюкоза – 23 г/л	NH ₃ ·H ₂ O – 230 мл/л	-	-	40	13,5	20
Серебрение (с ОЭДФ)	AgNO ₃ – 2 г/л	Глюкоза – 54 г/л	ОЭДФ – 1,5 г/л	-	-	40	13,5	20
Меднение	CuSO ₄ ·5H ₂ O – 40 г/л	Na ₂ CO ₃ – 45 г/л	Трилон Б – 90 г/л	Формалин – 20 мл/л		40	12	30
Никелирование	NiCl ₂ – 40 г/л	NaH ₂ PO ₂ – 55-60 г/л	NH ₄ Cl – 60-65 г/л	NaNO ₂ – 0,1 г/л	NH ₃ ·H ₂ O – 85 мл/л	80	10	20
Кобальтирование	CoCl ₂ – 25 г/л	NaH ₂ PO ₂ – 20 г/л	NH ₄ Cl – 50 г/л	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O – 100 г/л	-	90	10	30

Экспериментальная часть.

Глава 3. Выбор режима получения керамических материалов.

Для получения плоских керамических материалов использовали массу на основе оксида алюминия со спекающей добавкой системы CaO – ZnO – Al₂O₃ – SiO₂ (CZAS). Температура обжига керамических заготовок была выбрана на основе анализа литературных данных в интервале 1350-1550 °C с шагом 50 °C. Плоские образцы представляли собой цилиндры высотой от 5 до 6 мм и диаметром от 19 до 22 мм. Высокопористые образцы представляли собой цилиндры высотой 50 мм и диаметром 25 мм.

Была исследована структура поверхности плоских керамических образцов, обожжённых при температурах 1400, 1450 и 1500 °C до и после металлизации (рис. 1, а-е).

Образцы, обожженные при температуре 1400 °C, имели развитую поверхность с высокой открытой пористостью, состоящую из мелких зерен без выраженного спекания. С повышением температуры обжига наблюдалось

уменьшение числа и диаметра пор и при температуре 1500 °С формировалась плотная, практически беспористая структура.

При металлизации керамических образцов, полученных при температуре обжига 1400 °С, формируются слои покрытия с большим размером кристаллитов игольчатой и ромбоэдрической формы, что можно объяснить небольшим количеством центров кристаллизации. В случае металлизации образцов, полученных при температуре обжига 1450 °С, формируются слои с небольшим размером кристаллитов, вследствие большого количества центров кристаллизации. Поверхность керамики после металлизации полностью закрыта металлом и его слой толще при одном и том же времени осаждения по сравнению с осадком металла на образцах, обожженных при температурах 1400 и 1500 °С.

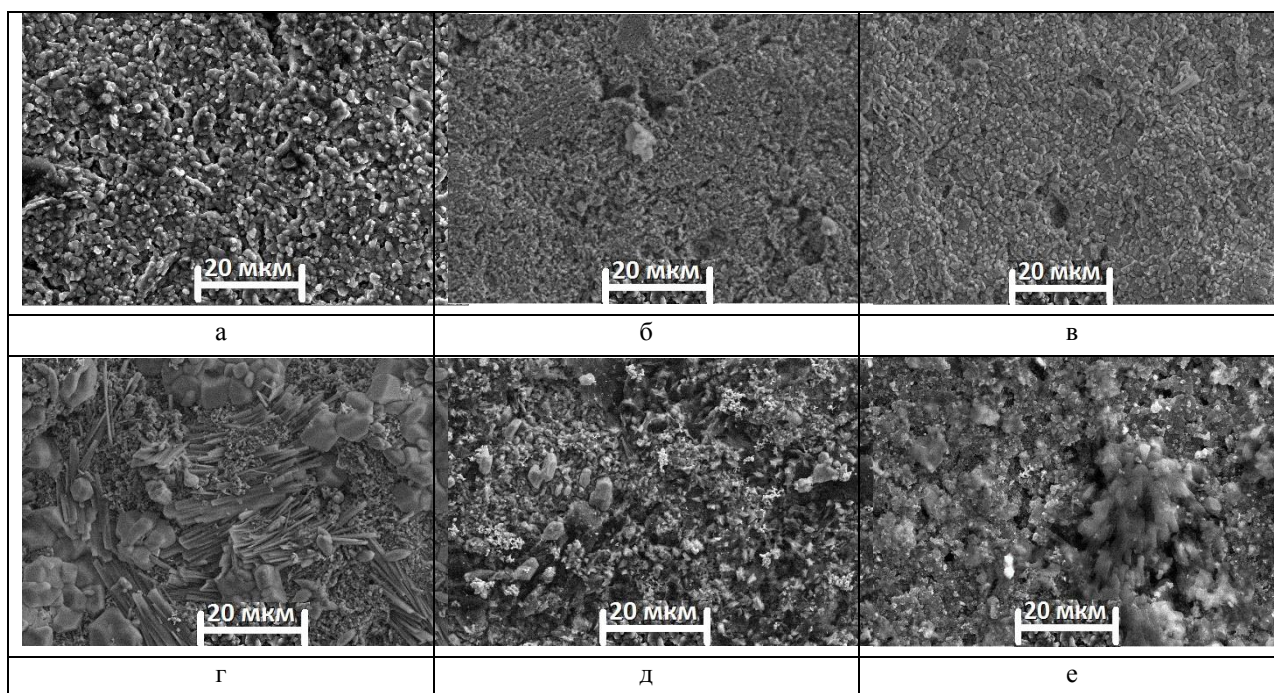


Рис. 1. Фотографии поверхности керамических образцов, полученные на растровом электронном микроскопе до металлизации (а - $t_{\text{обж}}$ 1400 °С, б - $t_{\text{обж}}$ 1450 °С, в - $t_{\text{обж}}$ 1500 °С) и после металлизации (г - $t_{\text{обж}}$ 1400 °С, д - $t_{\text{обж}}$ 1450 °С, е - $t_{\text{обж}}$ 1500 °С) в растворе (г/л): AgNO_3 – 2; глюкоза – 18; NH_4OH - 230 мл/л. pH – 13. Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40 °С.

Для отработки процесса на первом этапе исследований использовали плоские образцы. Дальнейшие исследования проводили на высокопористой ячеистой керамике, полученной при температуре спекания 1450 °С.

Глава 4. Исследование влияния предварительной подготовки поверхности керамических материалов на процесс последующей металлизации.

На основании данных о скорости металлизации, удельной массы осадка и каталитической активности металлизированных керамических образцов установлены наилучшие составы растворов и режимы процесса предварительной подготовки керамической поверхности к металлизации, которые заключаются в обезжиривании уайт-спиритом, травлении в растворе, содержащем плавиковую и серную кислоты, прямом активировании (в растворе, содержащем хлориды олова и палладия, хлорид натрия, соляную кислоту и органическую добавку), акселерации (из раствора, содержащего серную кислоту и гипофосфит натрия).

Разработанный процесс подготовки поверхности керамики, в отличие от процесса, предназначенного для пластических масс, позволяет сформировать на поверхности образцов плотное шероховатое покрытие с хорошей адгезией.

Глава 5. Разработка процесса серебрения высокопористых ячеистых керамических материалов.

Было установлено, что каталитическая активность металлизированных ВПЯМ возрастает с увеличением толщины слоя серебра и равномерности его распределения по толщине внутри образцов ВПЯМ. Поэтому дальнейшие усилия были направлены на увеличение скорости процесса осаждения серебра при сохранении его адгезии к поверхности керамики и на улучшение равномерности распределения серебра внутри ВПЯМ. Данные показатели в существенной мере определяются соотношением концентраций компонентов раствора серебрения и режимами его работы, в том числе гидродинамическим режимом потока раствора внутри ВПЯМ.

Был разработан аммиакатный раствор серебрения, отличающийся от раствора, предназначенного для пластических масс, соотношением количества комплексообразующих лигандов к металлу и концентрацией восстановителя, который позволил увеличить удельную массу осадка в три раза.

Однако данный раствор обладал низкой стабильностью, поэтому были исследованы другие составы раствора серебрения. Одним из них был раствор, в

котором в качестве комплексообразующего лиганда использовалась оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ). Замена аммиака на ОЭДФ позволила в 1,5 увеличить скорость осаждения Ag и получать покрытия большей толщины с большей шероховатостью и хорошей адгезией.

Методом микроскопического исследования было изучено влияние линейной скорости потока раствора химического серебрения через ВПЯМ на равномерность распределения осадка серебра внутри ВПЯМ (рис. 2).

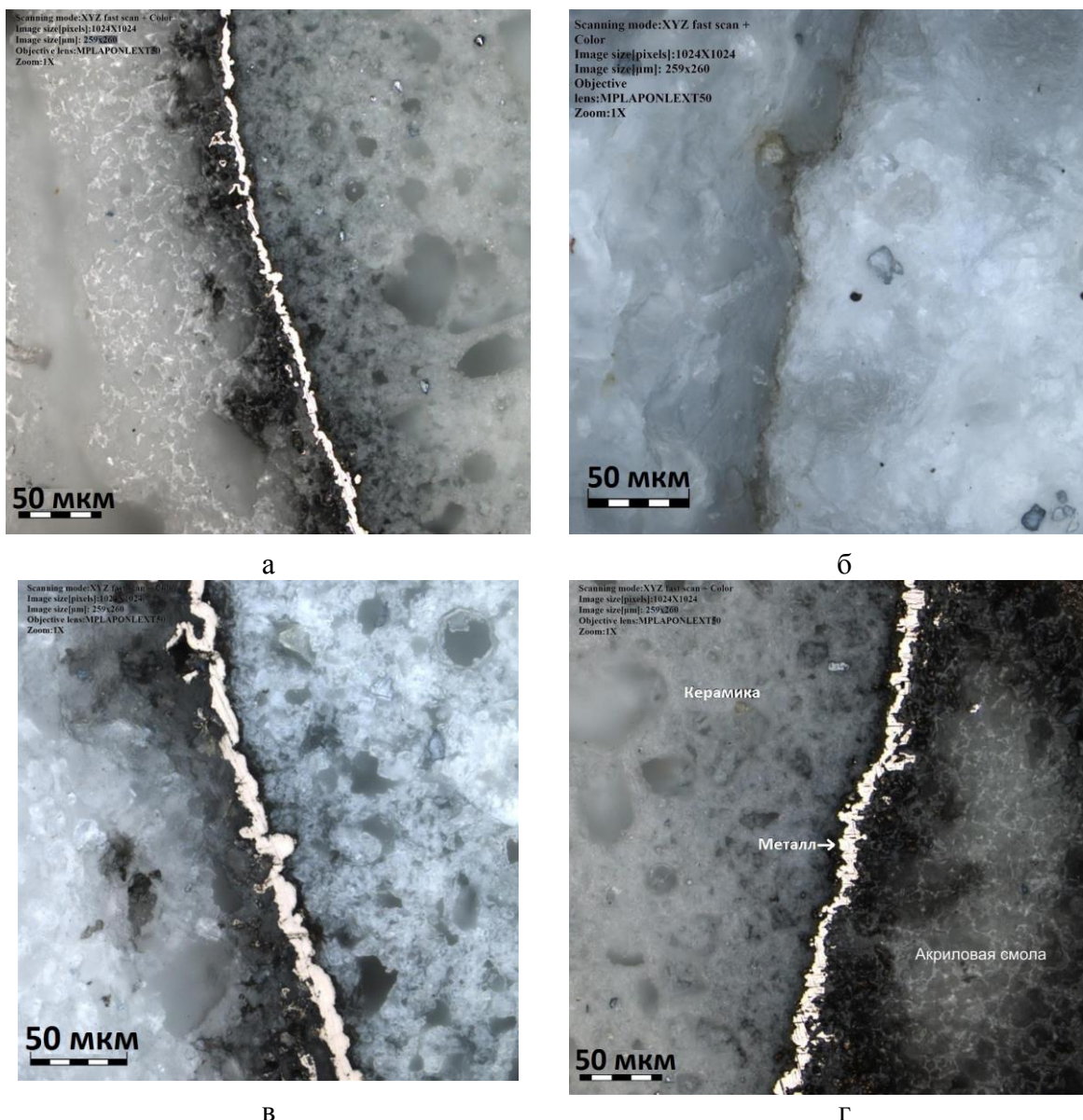


Рисунок 2. Фотографии шлифов металлизированных ВПЯМ, полученные на конфокальном микроскопе

(а – 1 мм от края образца без циркуляции электролита,
 б – 10 мм от края образца без циркуляции электролита,

в – 1 мм от края образца при линейной скорости течения электролита 0,8 см/с,
 г – 10 мм от края образца при линейной скорости течения электролита 0,8 см/с)
 Осаждение Ag из раствора (г/л): AgNO_3 – 2; глюкоза – 54; ОЭДФ - 1,5. рН – 13,5.
 Продолжительность процесса 20 минут. Температура процесса 40 °С.

Установлено, что при медленном движении электролита (менее 0,8 см/с) осаждение металла происходит преимущественно на внешней поверхности ВПЯМ (Рис. 2 а, б.). Приемлемая степень равномерности распределения осадка серебра внутри ВПЯМ достигается при линейной скорости течения раствора внутри ВПЯМ равной 0,8 см/с (Рис. 2 в, г), что приводит к увеличению каталитической активности металлизированных ВПЯМ примерно в три раза. Большие скорости течения не приводят к существенным изменениям в распределении металла внутри ВПЯМ.

Была исследована эффективность улавливания (Е) метилйодида (Табл. 2).

Таблица 2. Сравнение эффективности улавливания (Е) метилйодида на различных адсорбентах

Тип адсорбента	ФИЗХИ МИН	ТЕРМОКСИД - 58	ВПЯМ, с покрытием из известн. раствора (для пласт. масс)	ВПЯМ, с покрытием из разраб. аммиачного раствора	ВПЯМ, с покрытием из разраб. раствора с ОЭДФ
Е, %	80 – 99		50-55	90-92	97-99

Замена аммиачного электролита на разработанный с комплексообразующим веществом ОЭДФ позволила увеличить эффективность улавливания метилйодида до 97,7% (Табл. 2). Кроме того, по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами, катализаторы на основе ВПЯМ обладают более низким газодинамическим сопротивлением, меньшей зависимостью эффективности очистки от влажности газа.

Образцы из керамических высокопористых ячеистых материалов с химически осажденными покрытиями серебра испытывались в качестве катализаторов в процессе разложения озона. Было установлено, что каталитическая активность образцов возрастает с увеличением шероховатости, толщины осадка серебра и равномерности его распределения по толщине внутри

образцов высокопористых ячеистых материалов. Возможно, рост каталитической активности вызван тем, что с увеличением средней толщины покрытия повышается степень заполнения серебром внутренних поверхностей высокопористых ячеистых материалов и повышается шероховатость поверхности серебряного осадка, что приводит к увеличению рабочей поверхности каталитически активного слоя. Степень превращения озона на металлизированном ВПЯМ составила 99-100% (Табл. 3).

Таблица 3. Сравнение степени превращения озона на различных катализаторах

Тип катализатора	КНК*	На основе феррита марганца	Ag на ячеисто-каркасных металлических структурах	Ag на ВПЯМ
Степень превращения, %	75-95	90-92	73-75	99-100

*компози́тный нанокатализатор

Глава 6. Разработка процессов меднения, никелирования и кобальтирования высокопористых ячеистых керамических материалов.

По аналогии с раствором серебрения были исследованы составы растворов и режимы их работы в процессах меднения, никелирования и кобальтирования, так как нанесенные на ВПЯМ Ni, Co и Cu могли бы стать заменой дорогостоящему палладию, используемому в настоящее время в процессе конверсии монооксида углерода.

За исходные электролиты были взяты растворы, предназначенные для металлизации пластических масс, а стадии предварительной подготовки поверхности проводили по схеме, описанной ранее (Глава 4).

В ходе проведенных исследований были разработаны процессы меднения, никелирования и кобальтирования высокопористой ячеистой керамики, для использования в гетерогенных каталитических процессах, в частности конверсии CO до CO₂. Анализом шлифов ВПЯМ было установлено, что разработанные процессы позволяют осаждать покрытия более равномерные

внутри ВПЯМ, увеличить в 4-6 раз удельную массу осадка и каталитическую активность металлизированных ВПЯМ по сравнению с исходным раствором.

Металлизированные ВПЯМ были испытаны в каталитическом процессе конверсии CO до CO₂. Для сравнения каталитических свойств были испытаны образцы ВПЯМ, покрытые палладием с различной толщиной слоя. При содержании 0,3 массовых процента Pd на катализаторе, конверсия (степень превращения) составила практически 100% при температуре около 250°C (Рис. 3). При содержании 0,8 массовых процента Pd на катализаторе конверсия (степень превращения) составила практически 100% при температуре около 170°C.

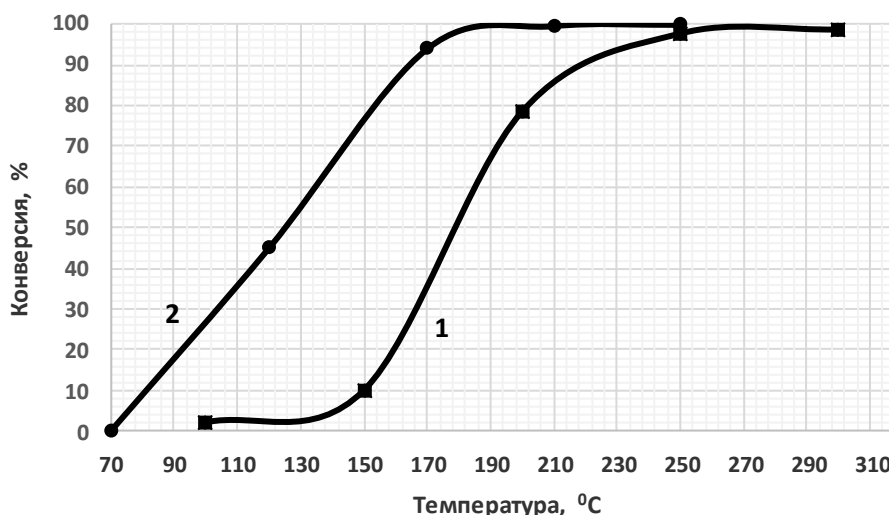


Рисунок 3. Зависимость конверсии CO до CO₂ на палладированном ВПЯМ от температуры при содержании Pd на ВПЯМ 0,3 (1) и 0,8 (2) масс.% (толщина покрытия 1 и 3 мкм). Время контакта 0,005-0,01 сек.

Для катализаторов на основе керамических ВПЯМ, металлизированных из разработанных растворов меднения и никелирования, конверсия (степень превращения) составила 70–80% (Рис. 4).

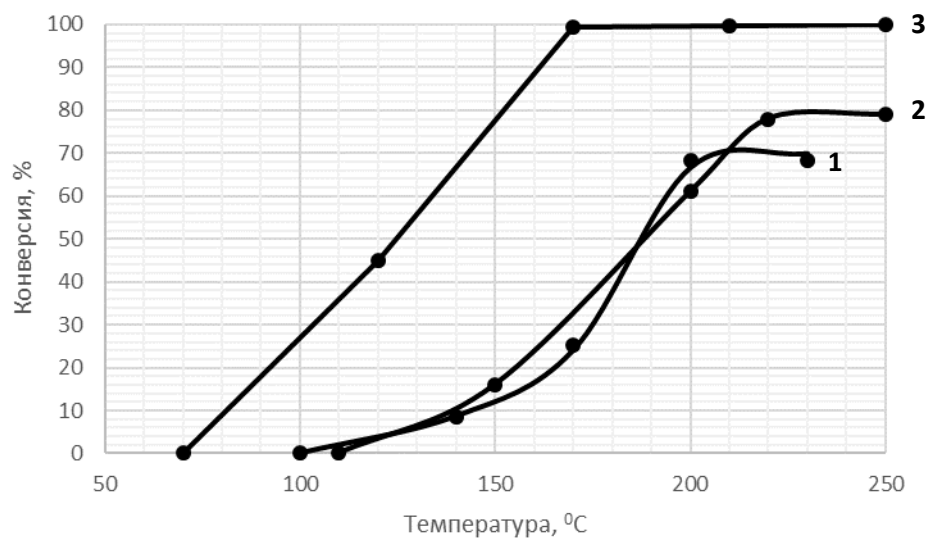


Рисунок 4. Зависимость конверсии CO до CO₂ на медном (1) ВПЯМ (толщина покрытия 12 мкм), никелированном (2) ВПЯМ (толщина покрытия 10 мкм) и палладированном (3) ВПЯМ (толщина покрытия 3 мкм) от температуры. Время контакта 0,005-0,01 сек.

Для ВПЯМ, покрытых кобальтом, конверсия (степень превращения) также не превышала 80% даже при содержании Co 3 массовых процента (Рис. 5). Кроме того, в процессе испытания образцы окислялись и при повторном использовании конверсия падала до 30 %.

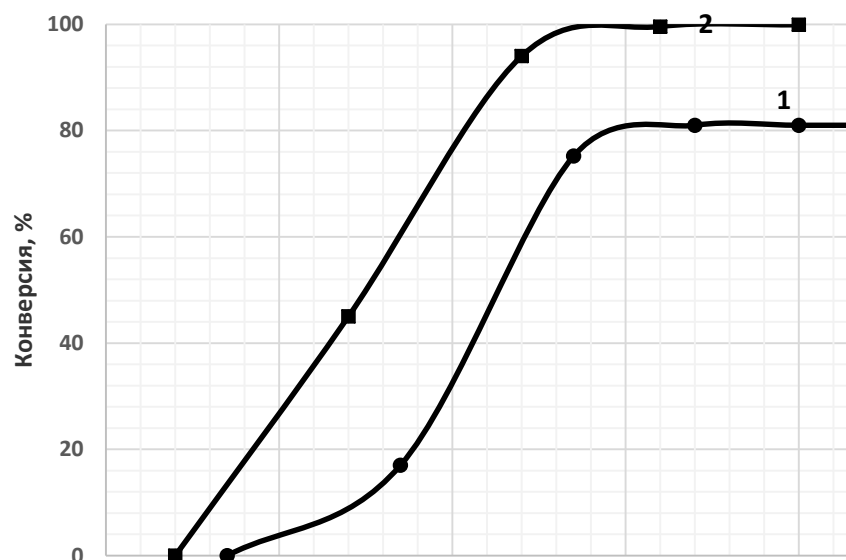


Рисунок 5. Зависимость конверсии CO до CO₂ на кобальтированном (1) ВПЯМ (толщина покрытия 10 мкм) и палладированном (2) ВПЯМ (толщина покрытия 3 мкм) от температуры. Время контакта 0,005-0,01 сек.

Для улучшения каталитической активности Со на керамическую подложку перед химической металлизацией был нанесен оксид церия путём пропитывания солью церия, с последующим разложением до оксида при повышенной температуре. На полученном таким образом образце конверсия (степень превращения) составила 99% (Рис. 6), в ходе испытания данные образцы не изменяли своей каталитической активности и при последующем использовании не теряли своих каталитических свойств.

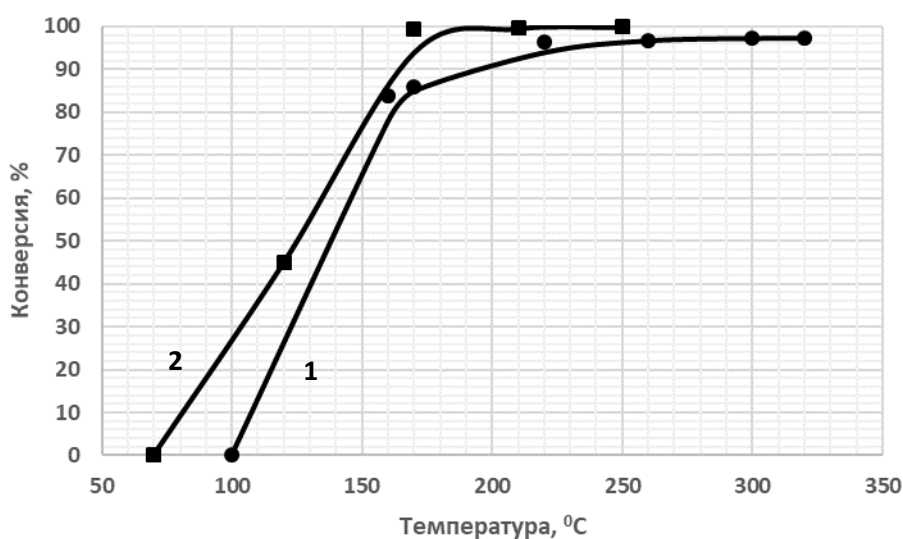


Рисунок 6. Зависимость конверсии СО до СО₂ на предварительно модифицированном оксидом церия кобальтированном (1) ВПЯМ (толщина покрытия 2 мкм) и палладированном (2) ВПЯМ (толщина покрытия 3 мкм) от температуры. Время контакта 0,005-0,01 сек.

Таким образом, ВПЯМ с химически осажденным Со по разработанной нами технологии может с успехом заменить палладированные ВПЯМ.

Выводы

1. Впервые установлено влияние линейной скорости потока при химической металлизации на равномерность распределения осадка металла внутри ВПЯМ.

2. Впервые показано, что температурный режим спекания корундовой керамики влияет на скорость последующей металлизации керамического ВПЯМ. Определена оптимальная температура спекания 1450 °С.

3. Установлено, что обработка поверхности корундовой керамики в уайт-спирите перед травлением приводит к увеличению скорости ее последующей металлизации.

4. Предложен технологический процесс предварительной подготовки поверхности корундовой керамики перед металлизацией (Pd, Cu, Co, Ag, Ni), включающий обработку уайт-спиритом, травление в смеси плавиковой и серной кислот и обработку в палладиевом активаторе, с последующей акселерацией, позволяющий получать сплошные, мелкокристаллические, обладающие хорошей адгезией покрытия с высокой каталитической активностью.

5. Разработан процесс металлизации ВПЯМ с высокой каталитической активностью для разложения озона с использованием раствора высокоскоростного химического серебрения, содержащего в качестве комплексообразующего лиганда ОЭДФ при следующем содержании компонентов: $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ – 1,5-2,5 г/л; глюкоза – 51-55 г/л; ОЭДФ – 1,5-2,5 г/л.

6. Показано, что нанесение на поверхность ВПЯМ оксида церия перед химическим кобальтированием, позволяет достичь каталитической активности в процессе конверсии CO до CO_2 и срока службы, сравнимых с палладиевыми катализаторами.

7. Разработаны процессы получения металлизированных ВПЯМ с высокой каталитической активностью для конверсии CO до CO_2 путем химического осаждения на их поверхность меди, никеля и кобальта.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Калинкина А.А., Аснис Н.А., Спешилов И.О., Ваграмян Т.А. Анализ причин разложения и утилизации цианидных электролитов серебрения // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Том 24. №3. С. 39-45.

2. Мальянова Т.О., Спешилов И.О., Ваграмян Т.А. Совершенствование процесса химического серебрения керамической поверхности на основе диоксида алюминия // XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2016), Москва, 2016. Том 30. №2. С. 86-88.

3. Спешилов И.О., Вартанян М.А., Ваграмян Т.А. Химическое серебрение керамических диэлектриков на основе оксида алюминия // XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2016), Москва, 2016. Том 30. №3. С. 59-61.

4. Калинкина А.А., Спешилов И.О., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Электрохимическое извлечение серебра из отработанного цианистого электролита серебрения с последующим обезвреживанием цианид-ионов // Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты от коррозии, Москва, 2016. С. 62.

5. Спешилов И.О., Мальянова Т.О., Ваграмян Т.А. Химическое серебрение керамических диэлектриков на основе оксида алюминия // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. С. 378.

6. Speshilov I.O., Vartanyan M.A., Makarov N.A., Grunskii V.N., Abrashov A.A., Vagramyan T.A. Chemical silvering of ceramic dielectrics based on aluminum oxide// Glass and Ceramics, 2016, T. 72, № 11, pp. 451-453

7. Speshilov I.O., Vartanyan M.A., Vagramyan T.A., Mal'yanova T.O., Kolesnikov V.A., Woo Z.Y.M. Surface preparation of ceramic materials for chemical silvering // Glass and Ceramics, 2017, T. 74, № 1-2, pp. 60-63.

8. Спешилов И.О., Лазарев П.Ю., Ваграмян Т.А. Исследование процесса химического серебрения диэлектрических материалов на основе углепластика // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Том 25. №4. С. 44-48.

9. Вартанян М.А., Акиншин Д.В., Вершинин Д.И., Спешилов И.О. Разработка режима обжига керамики на основе оксида алюминия с эвтектической спекающей добавкой для металлизации химическим способом // Сборник научных трудов Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Минск, 2018. С. 37-45.