

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Спешилова Ивана Олеговича на тему: «Разработка процессов химической металлизации высокопористых керамических материалов для катализаторов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям: 05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, 05.16.09 Материаловедение

Актуальность диссертационной работы

Актуальность исследований связана с решением задач по очистке 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. При утилизации радиоактивных отходов (РАО) необходимо осуществлять перевод их в безопасные для хранения формы при максимальном сокращении объема отходов. Перспективным решением данных задач является создание высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) с нанесенным слоем каталитически или сорбционно-активных металлов, таких как Ni, Co, Cr, Pd, V, Cu, Ag, Zr и их соединений. Характерная ааточно-лабиринтная структура ВПЯМ, которая сочетает транспортные макропоры размером 0, 5-4, 5 мм с микропорами узлов и перегородок размерами 0.1-10 мкм, эффективно проводит массообменные процессы с высокой степенью перемешивания и диспергирования газовой среды, создает малообъемные катализаторы и сорбенты с высокими удельными нагрузками при малых концентрациях реагирующих веществ. Прочный керамический каркас исключает недостатки, наблюдаемые у порошковых, таблетированных и экструдированных катализаторах: истирание и износ.

Разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева высокопористые ячеистые сорбенты и катализаторы с нанесенным активным слоем прошли успешные испытания на функциональность. Но металлический активный слой на указанных катализаторах и сорбентах формировался сложным многоступенчатым физическим способом, включающим этапы пропитки

сетчато-ячеистого каркаса за несколько операций в расплавах или растворах соответствующих солей, последующей термообработкой и восстановлением газообразным водородом при высоких температурах.

Приоритетным способом формирования металлического слоя на поверхности ВПЯМ можно рассматривать способ химической металлизации без наложения электрического тока.

Диссертационная работа **Спешилова Ивана Олеговича** посвящена разработке процессов химической металлизации керамических высокопористых ячеистых материалов с целью придания им высокой каталитической активности используемых при очистки газовых выбросов атомных электростанций, что позволяет считать данную диссертационную работу весьма актуальной.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем: 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, составляющая 1450°C. Показано, что химически кобальтированные керамические образцы, предварительно покрытые оксидом церия, устойчивы к окислению в процессе конверсии CO до CO₂.

Практическая значимость диссертационной работы

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке технологического процесса предварительной подготовки поверхности корундовой керамики перед металлизацией, который включает следующие операции : обработка уайт-спиритом, травление в смеси плавиковой и серной кислот, обработка в палладиевом активаторе. Предложенный процесс позволяет 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. Практическая значимость разработанного процесса химического серебрения подтверждается патентом на изобретение RU 2 644 462 C1 (опубликовано 12.02.2018 бюллетень № 5).

Достоверность представленных результатов диссертационной работы

Достоверность и обоснованность предоставленных экспериментальных результатов, сформулированных положений и выводов обусловлены критической обработкой и систематизацией литературных данных, корректным использованием современных химических и физико-химических методов анализа, а также методик проведения экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов. Проведена работа по апробации полученных результатов на российских и международных научных конференциях соответствующего профиля. В ходе выполнения исследовательских задач данной диссертационной работы были использованы современные методы анализа и приборы, а соискатель сотрудничал с Центром коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Представленная к рассмотрению диссертационная работа по структуре построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Объем работы составляет 140 страниц, в том числе 75 рисунков и 28 таблиц. Библиографический список актуальных источников включает 143 наименования: научная и патентная литература, а также отраслевые стандарты.

Во введении характеризуется актуальность исследования, формулируются цель работы и исследовательские задачи, а также положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость работы, обосновывается выбор объектов исследования.

В главе 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. В конце главы приведены выводы по обзору литературы.

Глава 2 **«Методическая часть»** посвящена описанию способов получения плоских и высокопористых керамических материалов, составов растворов и режимов процессов предварительной подготовки поверхности диэлектрических материалов перед химической металлизацией, приготовления растворов для химической металлизации и режимов их использования, а также приведены методы и установки, используемые для контроля химических, физико-химических и каталитических свойств исследуемых образцов.

В разделе **«Экспериментальная часть»**

Глава 3. **«Выбор режима получения керамических материалов».** Рассмотрена смесь на основе оксида алюминия со спекающей добавкой системы $\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (CZAS) для получения плоских керамических материалов. Температура обжига керамических заготовок выбрана с учетом анализа литературных данных в интервале 1350-1550 °С с шагом 50 °С. Определены габариты исследуемых образцов -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 °С до и после металлизации. Показано, что при металлизации образцов, полученных при температуре обжига 1450 °С, формируются слои с небольшим размером кристаллитов, вследствие большого количества центров кристаллизации. Отработка процесса на первом этапе исследований проводилась на плоских образцах. 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».** Проанализировав данные о скорости металлизации, удельной массы осадка и каталитической активности металлизированных керамических образцов соискателем подобраны 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» Установлено, что каталитическая активность металлизированных ВПЯМ возрастает с увеличением толщины слоя серебра и равномерности его распределения по толщине внутри образцов 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, в котором в качестве комплексообразующего лиганда использовалась оксиэтилендифосфоная кислота (ОЭДФ). Замена аммиака на ОЭДФ позволила в 1,5 раз 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 керамический материал на равномерность распределения осадка серебра внутри ВПЯМ, оптимальная линейная скорость течения определена как 0,8 см/с.

Исследована эффективность улавливания (Е) метилйодида. Замена аммиакатного электролита на разработанный с комплексообразующим веществом ОЭДФ позволила увеличить эффективность улавливания метилйодида до 97,7%. Образцы из керамических ВПЯМ с химически осажденными покрытиями серебра испытывались в качестве катализаторов в

процессе разложения озона. Степень превращения озона на металлизированном ВПЯМ составила 99-100%.

Глава 6. «Разработка процессов меднения, никелирования и кобальтирования высокопористых ячеистых керамических материалов». Исследованы составы растворов и режимы 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. Стадии предварительной подготовки поверхности проводили по схеме, описанной в главе 4. Соискателем 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 испытывались в каталитическом процессе конверсии CO до CO₂. При содержании 0,3 массовых процента Pd на катализаторе, конверсия (степень превращения) составила практически 100% при температуре около 250°C. При содержании 0,8 массовых процента Pd на катализаторе конверсия составила практически 100% при температуре около 170°C. Для катализаторов на основе керамических ВПЯМ, металлизированных из разработанных растворов меднения и никелирования, конверсия составила 70–80%.

Для ВПЯМ, покрытых кобальтом, конверсия (степень превращения) также не превышала 80% даже при содержании Co 3 массовых процента. Кроме того, в процессе испытания образцы окислялись и при повторном использовании конверсия падала до 30%. Исследовалось влияние на каталитическую активность кобальта оксида церия, для этого 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%, в ходе испытания данные образцы не изменяли своей каталитической активности и при последующем использовании не теряли своих каталитических свойств.

Исходя из полученных расчетных и практических данных, соискатель рекомендует разработанные процессы химической металлизации высокопористых керамических материалов для катализаторов для практического применения. Выводы полностью отражают полученные результаты.

Результаты, представленные в диссертационной работе **«Разработка процессов химической металлизации высокопористых керамических материалов для катализаторов»**, представляют несомненную значимость для научных исследований и практических разработок с целью получения ВПЯМ с высокой каталитической активностью для очистки газовых выбросов атомных электростанций.

Основные результаты и положения диссертационной работы достаточно полно изложены в двух статьях в журналах, рекомендованных ВАК, двух статьях в журналах, индексируемых в базе Scopus, также её результаты обсуждались на отечественных и международных конференциях (опубликовано 5 тезисов докладов), соискателем был получен патент на изобретение RU 2 644 462 C1 (опубликовано 12.02.2018 бюллетень № 5). Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

По диссертационной работе и автореферату Спешилова Ивана Олеговича имеются следующие замечания:

1. В разделе 2.3.5 при выборе режимов нанесения нитрата церия не указаны временные характеристики процесса.

2. При вычислении времени контакта не заданы граничные условия применения формулы, единицы измерения не ясны (стр. 55 диссертации.)

3. Не ясно внесен ли в Госреестр СИ контрольно-исследовательский стенд «Йодстенд-1», в работе указано, что он аттестован.

4. Некорректная подпись рисунков – введены сокращения Пв и Пк -в списке обозначений они отсутствуют.

5. Рассмотрено влияние органических растворителей на качество осаждаемых покрытий, но нет объяснения механизма воздействия уайт-спирита на керамические поверхности, выбранного для интенсификации процесса.

6. Методика измерения адгезии покрытий химически металлизированных образцов не приведена.

7. Линейная скорость течения раствора внутри ВПЯМ в разных размерностях в автореферате 0, 8см/с (стр.10) и 0, 8мм/с (стр.97) диссертации, вероятно это технический сбой.

8. В таблице 6.2.2. (стр. 113) соискателем даны характеристики разработанного раствора никелирования, но при этом режимы эксплуатации и состав отличается от того, что представлено на рис. 6.2.6-6.2.8.

9. В работе имеются технические ошибки (опечатки).

Несмотря на указанные замечания и вопросы, считаю, что они не умаляют достоинства работы и не затрагивают основные результаты, полученные автором.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»: п. 3. Электрохимические, химические и физические методы нанесения металлических, неметаллических и комбинированных покрытий и гальванопластика, п.4. Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов, п.6 Структура, защитные, механические и декоративные и другие свойства коррозионно-стойких и защитных материалов.

и пунктам паспорта специальности 05.16.09 «Материаловедение»: п.6. Разработка и совершенствование методов исследований и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на образцах и изделиях п.10. Разработка покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством.

Заключение

Рассматриваемая диссертационная работа «Разработка процессов химической металлизации высокопористых керамических материалов для катализаторов», представляет собой завершённое исследование, является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача по разработке технологических процессов и составов растворов химической металлизации ВПЯМ для катализаторов. В диссертационной работе определены режимы спекания корундовой керамики, способы подготовки керамической поверхности к металлизации, растворы химической металлизации, способы повышения каталитической активности и срока службы кобальтового покрытия с применением оксида церия.

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 – **Спешилов Иван Олегович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям: 05.17.03 –Технология электрохимических процессов и защита от коррозии; 05.16.09 Материаловедение

Доцент кафедры

«Детали машин и теория механизмов»

Кандидат технических наук

05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

 Одинокова Ирина Вячеславовна

Подпись И.В.Одиноковой

Проректор по научной ра

Профессор, д.т.н., д.п.н.

 Карелина М.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)» (ФГБОУ ВО «МАДИ»)

Адрес: 125319, Российская Федерация, Москва, Ленинградский проспект, д. 64. E-mail: rector@madi.ru, info@madi.ru

Телефоны: +7 (499) 346-01-68 доб. 1371 ректорат

Телефоны: тел. +7 (499) 155-03-71 канцелярия

Факс: +7 (499) 151-89-65

Официальный сайт: <http://www.madi.ru>