

На правах рукописи



НОВИКОВ Владислав Александрович

**РАСТВОРНЫЙ СВС НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
МЕДНО-ХРОМОВОЙ И НИКЕЛЬ-ХРОМОВОЙ ШПИНЕЛЕЙ И ИХ
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Специальность 01.04.17. - "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» и федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
АМОСОВ Александр Петрович

Официальные оппоненты: **БАМБУРОВ Виталий Григорьевич**
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук», советник РАН

РОСЛЯКОВ Сергей Игоревич
кандидат технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», научный сотрудник Научно-исследовательского центра «Конструкционные керамические наноматериалы»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мержанова Российской академии наук», г. Черноголовка Московской области

Защита состоится «27» марта 2020 г., в 15.00 ч, на заседании диссертационного совета Д 212.217.01 при Самарском государственном техническом университете по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» и на сайте <http://lib.samgtu.ru/>

Отзывы на автореферат просим высылать в двух экземплярах, заверенных печатью, по адресу: Россия, 443100, г. Самара ул. Молодогвардейская, 244, Самарский государственный технический университет, Главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.217.01, тел. (846) 242-27-76, e-mail: mtm.samgtu@mail.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.217.01,
кандидат технических наук, доцент



Д.А. Майдан

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Применяемые в настоящее время на транспорте и в промышленности катализаторы нейтрализации выбросов монооксида углерода (СО) на основе благородных металлов подгруппы платины наряду с такими достоинствами как высокая каталитическая активность при относительно невысоких температурах, термо- и ядоустойчивость, имеют несомненные недостатки как дефицитность и высокая стоимость, которые ограничивают их широкое применение. В связи с этим, с начала 1990-х годов актуальными и перспективными принято считать наноструктурные катализаторы, состоящие из простых и сложных оксидов неблагородных металлов. Наибольший интерес среди них представляют дешевые многокомпонентные медь- и никельсодержащие оксидные катализаторы, ускоряющие реакцию окисления СО при температурах до 320-350°C, в частности, хромиты меди и никеля (двойные оксиды никеля и хрома или меди и хрома), которые имеют структуру шпинели и характеризуются высокой термоустойчивостью. Они нашли промышленное применение в качестве катализаторов окисления за счет высокой каталитической активности, обусловленной уникальной структурой кристаллической решетки. Однако традиционные технологии их получения энергозатратны, многостадийны и требуют дорогостоящего оборудования. Поэтому актуальной задачей является интенсивный поиск новых способов синтеза этих высокоактивных недорогих катализаторов.

Активность многокомпонентных катализаторов зависит от химического состава и различных параметров структуры, таких как природа активных центров, дисперсность, структура поверхности катализатора, наличие в структуре микронапряжений и дефектов. Они, в свою очередь, также определяются условиями получения катализаторов. Одним из перспективных методов синтеза катализаторов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в котором используется энергия экзотермических реакций. Основные преимущества этого метода: низкие энергетические затраты; короткие времена синтеза; отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования; возможность одностадийного превращения неорганических материалов в конечные продукты с использованием химической энергии реакции; увеличенное содержание нестехиометрических фаз продуктов (что является преимуществом для процесса катализа) вследствие наличия при синтезе высокого термического градиента и быстрой скорости охлаждения. Методом СВС получены высокоактивные катализаторы на основе нитридов, карбидов, интерметаллидов. Однако данный метод в классическом варианте, при сжигании исходных компонентов в виде твердых порошков, характеризуется чрезвычайно высокими температурами синтеза (1800-3500 °C) приводящими к сильному спеканию продуктов горения, что затрудняет его использование для получения наноструктурных катализаторов с высокой удельной площадью поверхности.

Перспективным методом для получения наноструктурных оксидных катализаторов является растворный СВС (СВС-Р), который основан на сжигании растворов исходных компонентов и обладающий более низкими температурами горения по сравнению с температурами классического СВС. Растворы исходных компонентов в СВС-Р представляют собой смесь растворов окислителя (обычно это нитрат металла) и органического горючего (мочевина, глицин, лимонная кислота, ацетат аммония, цитрат аммония, аланин, гидразин и др.), что позволяет получать наноструктурные порошки разнообразных оксидов металлов. За счет затрат энергии на испарение растворителя и наличие большого объема газообразных продуктов, по сравнению со случаем

классического СВС, удастся существенно снизить температуру во фронте горения (570-1200 °С), и получить высокую удельную площадь поверхности синтезированных наноструктурных порошков оксидов металлов, в том числе со структурой шпинели. Варьирование условий растворного СВС позволяет направленно влиять на температуру синтеза, скорость распространения фронта горения, структурные характеристики, физико-химические свойства синтезируемых порошков и катализаторов на их основе.

Для шпинельных оксидов процесс формирования требуемой структуры в традиционных методах их получения (прямое спекание, соосаждение из растворов, золь-гель метод и др.) обычно занимает несколько часов, в то время, как метод растворного СВС позволяет получать соединения со структурой шпинелей за несколько минут. Метод растворного СВС был применен зарубежными авторами для синтеза порошков хромита меди со структурой шпинели, но закономерности формирования структуры и состава изучены ими не были. Хромит никеля, проявляющий схожие с хромитом меди каталитические свойства, методом растворного СВС ранее не синтезировался. Кроме того не была исследована каталитическая активность порошков хромитов меди и никеля, полученных методом растворного СВС, в реакции окисления монооксида углерода. Эти обстоятельства и определили актуальность данной диссертационной работы.

Цель работы: исследование закономерностей и параметров растворного СВС с целью нахождения оптимальных условий для получения наноструктурных катализаторов на основе медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей для процесса окисления СО.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Выбор реагентов и их соотношений для реакций синтеза оксидов меди, никеля и хрома применительно к процессу СВС-Р медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей.

2. Проведение термодинамических расчетов с оценкой адиабатических температур и равновесного состава продуктов окислительно-восстановительных реакций синтеза оксидов меди, никеля и хрома из водных растворов смесей реагентов: (нитратов меди, никеля и хрома, мочевины, азотной кислоты) применительно к процессу растворного СВС. Выбор оптимальных условий проведения растворного СВС этих оксидов для получения медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей.

3. Экспериментальное исследование основных закономерностей горения (время горения и температура горения) выбранных составов в режиме СВС-Р.

4. Исследование влияния составов исходных реакционных растворов (варьирование соотношения горючее/окислитель, соотношения исходных нитратов, кислотности исходного реакционного раствора) на параметры горения (температура горения, время горения, общее время процесса); фазового состава и структуры синтезированных наноструктурных порошков на каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода.

5. Выбор на основе проведенных исследований оптимальных составов для получения методом растворного СВС наноструктурных порошков целевых медно-хромой и никель-хромовой шпинелей, рекомендуемых для применения в качестве катализаторов процесса окисления монооксида углерода.

Соответствие паспорту заявленной специальности:

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют пунктам 6, 7 и 8 паспорта специальности 01.04.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Научная новизна. В работе впервые получены следующие научные результаты:

1. Проведены термодинамические расчеты с оценкой адиабатических температур и равновесного состава продуктов синтеза для процесса растворного СВС оксидов меди, никеля и хрома из водных растворов смесей реагентов: нитратов меди, никеля и хрома, мочевины, азотной кислоты. Изучено влияние следующих условий приготовления реакционных растворов: содержание горючего; соотношение исходных нитратов; показатель кислотности. Определены оптимальные условия для проведения растворного СВС оксидов меди, никеля и хрома применительно к синтезу медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей.

2. Исследованы параметры процесса растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей (температура горения, время горения, общее время процесса).

3. Изучено влияние состава реакционных растворов (содержание горючего; соотношение исходных нитратов; кислотность реакционного раствора) на физико-химические свойства продуктов реакции и определены оптимальные составы реакционных растворов для синтеза целевых шпинелей.

4. Установлена возможность одностадийного синтеза методом растворного СВС наноструктурного порошка хромита никеля со структурой шпинели.

5. Изучено влияние свойств наноструктурных порошков медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей, полученных методом растворного СВС на их каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода.

Практическая значимость работы:

1. В результате проведенных термодинамического анализа и экспериментов были определены оптимальные составы водных растворов реагентов (нитратов меди, никеля и хрома, мочевины, азотной кислоты) для получения методом растворного СВС наноструктурных порошков никель-хромовой и медно-хромовой шпинелей.

2. Выбранные условия проведения растворного СВС могут стать основой новой, простой, энергосберегающей технологии получения наноструктурных порошков медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей, не требующей сложного оборудования и длительных операций. Это позволит получать целевые шпинели значительно экономичнее, чем традиционными методами: никель-хромовую шпинель в одну стадию, медно-хромовую в две стадии – растворный СВС с дополнительной температурной прокалкой готовых продуктов в течение 24 часов.

3. Результаты исследования каталитической активности показывают, что синтезированные наноструктурные порошки хромита меди и никеля могут быть использованы в качестве недорогих катализаторов окисления СО при сравнительно невысоких температурах (около 300 °С) на транспорте и в промышленности, в том числе в двигателях внутреннего сгорания и в выхлопных магистралях газотурбинных двигателей газоперекачивающих агрегатов с целью нейтрализации СО.

4. Полученные результаты были использованы при подготовке студентов по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 – Материаловедение и технологии материалов в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», и по направлению 24.05.02 – Проектирование авиационных и ракетных двигателей (инновационные технологии в ракетном двигателестроении) в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного научно-исследовательского оборудования, необходимым количеством полученных экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность результатов подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Растворный СВС наноструктурных порошков медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей из смеси растворов нитратов металлов и мочевины возможен, оптимальными условиями для получения целевых шпинелей являются: стехиометрическое соотношение нитратов металлов в реакционном растворе и содержание мочевины, которое определяется коэффициентом соотношения горючее/окислитель $\varphi=1,2$.

2. Повышение кислотности исходного реакционного раствора (за счет добавления азотной кислоты HNO_3) снижает температуру горения и повышает гомогенность продуктов, что является важным фактором для одностадийного синтеза никель-хромовой шпинели, при котором содержание шпинели в продуктах горения достигает 90% по массе.

3. Прокалка (температура 800 °С, время 24 часа) продуктов растворного СВС является важным фактором для получения медно-хромовой шпинели в продуктах синтеза, и позволяет довести содержание данной шпинели до 80% по массе.

4. Полученные в результате синтеза недорогие наноструктурные порошки медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления монооксида углерода при сравнительно невысоких температурах (около 300 °С) и могут быть рекомендованы к применению на транспорте и в промышленности.

Апробация результатов. Материалы диссертации докладывались на конференциях: XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 12-15 October 2015, Antalya, Turkey; V Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», 5-7 декабря 2016 г., Томск; Международная научно-практическая конференция «Новые решения в области упрочняющих технологий: взгляд молодых специалистов», 22-23 декабря 2016 г., Курск; LIX Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», 5-8 сентября 2017 г., Тольятти; XIV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 25-28 September 2017, Tbilisi, Georgia; 17-я Международная молодежная научно-практическая конференция «Моделирование. Фундаментальные исследования, теория, методы и средства», 26-27 сентября 2017 г., Новочеркасск; VI Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», 27-29 ноября 2017г., Томск; 71 Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием, 18 апреля 2018 г., Ярославль.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 15 работ, в том числе 2 в изданиях, входящих в перечень рецензируемых журналов ВАК РФ, 1 в издании, входящих в международную базу данных Web of Science, 1 в издании, входящих в международную базу данных Scopus.

Личный вклад автора.

В рамках диссертационного исследования автором лично выполнены следующие работы:

1. Анализ литературных источников и современных исследований по теме диссертации.
2. Выбор реакций и исходных материалов для синтеза методом растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей.
3. Термодинамический анализ выбранных реакций для получения методом растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей с формулировкой основных закономерностей.
4. Проведение экспериментов с изучением основных характеристик процесса растворного СВС.
5. Участие в исследовании структур, составов и каталитических свойств синтезированных материалов.
6. Участие в написании научных статей и подготовке докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы из 232 наименований. Диссертация изложена на 218 страницах машинописного текста и содержит 72 рисунка, 35 таблиц и 2 приложения.

Автор диссертации выражает благодарность за научное консультирование доктору химических наук, профессору *Ксандопуло Г. Г.* (*Xanthopoulou G.G.* Institute of Nanoscience and Nanotechnologies, NCSR “Demokritos”, Athens, Greece и Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

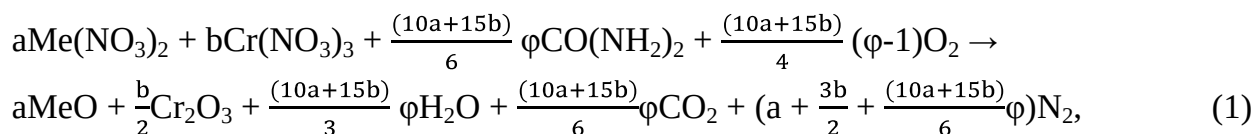
Во введении представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость проведенных исследований. Приведены сведения об апробации и достоверности полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также дана краткая характеристика диссертационной работы.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертационного исследования, состоящий из трех разделов и выводов по главе. Приведены данные по существующим наноструктурным катализаторам окисления монооксида углерода, состоящих из благородных и неблагородных металлов и их оксидов, свойствам и методам получения. Проанализированы преимущества и недостатки основных методов получения наноструктурных катализаторов окисления монооксида углерода. Подробно рассмотрены метод классического СВС и метод растворного СВС, как методы получения катализаторов, в том числе катализаторов окисления СО. Отмечена перспективность растворного СВС, как метода получения наноструктурных материалов на основе простых и сложных оксидов металлов, в том числе сложных оксидов со структурой шпинелей и проанализирована возможность их применения в катализе.

Во второй главе исходя из эффективности, доступности, рыночной стоимости, нетоксичности и экологической безопасности приведен выбор реагентов реакций синтеза оксидов меди, никеля и хрома применительно к СВС-Р медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей: в качестве растворителя – дистиллированная вода, в качестве окислителей – гидраты нитратов соответствующих металлов: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в качестве горючего – мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в качестве дополнительного окислителя и реагента для изменения pH реакционного раствора –

концентрированная (60%) азотная кислота HNO_3 . Все реагенты производятся на территории РФ и являются общедоступными. Приведены их основные физико-химические характеристики. Приводятся методики проведения растворного СВС и измерения максимальных температур горения. Температура горения определялась термопарным методом с использованием хромель-алюмелевых термопар (хромель НХ 9,5, алюмель НМц Ак 2-2-1) диаметром 0,5 мм. Регистрация температуры на экране компьютера в виде графической зависимости в координатах «время-температура» производилась при помощи контрольно-измерительного оборудования и программного обеспечения марки ОВЕН. Методы исследования синтезированных продуктов включали в себя: сканирующую электронную микроскопию (сканирующий электронный микроскоп *Jeol JSM 6390A* с EDS приставкой *Jeol JED-2200*), рентгенофазовый анализ (автоматизированный рентгеновский дифрактометр марки *ARL X'tra*), оценку площади удельной поверхности (адсорбционный порозиметр *Quantachrome Autosorb-1* и анализатор удельной поверхности *Сорботметр*), оценку каталитической активности (трубчатая печь, ротаметр, эталонная газовая смесь (99% воздух + 1% CO), газоанализатор Quintox КМ 9106).

В третьей главе представлены результаты термодинамического анализа растворного СВС оксидов меди, никеля и хрома применительно к синтезу медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей. Составлены химические уравнения окислительных и восстановительных реакций для исходных нитратов и мочевины, приводящих к образованию оксидов меди, никеля и хрома, а также общее уравнение окислительно-восстановительной реакции синтеза этих оксидов:



необходимых для образования шпинелей по уравнению:



где, $\text{Me} = \text{Cu}$ или Ni . В уравнении (1) φ – коэффициент, характеризующий соотношение горючего и окислителя ($\varphi=1$ – стехиометрический состав; $\varphi>1$ – избыток горючего; $\varphi<1$ – недостаток горючего); a и b – количество молей нитратов меди (никеля) и хрома, определяющих образование следующих продуктов синтеза: $a/b=0,5$ – образуется шпинель MeCr_2O_4 без примесей других оксидных соединений (стехиометрическое соотношение), $a/b>0,5$ – образуется шпинель MeCr_2O_4 и присутствует примесь оксида меди или никеля; $a/b<0,5$ – образуется шпинель MeCr_2O_4 и присутствует примесь оксида хрома.

Термодинамический анализ с расчетом адиабатических температур и равновесного состава продуктов для выбранных систем растворного СВС был проведен с использованием программы THERMO, разработанной в ИСМАН специально для изучения процессов синтеза горением. В проведенных расчетах было изучено влияние следующих условий приготовления реакционных растворов: влияние соотношения горючее/окислитель; влияние соотношения нитратов; влияние кислотности реакционного раствора. В качестве примера на рисунках 1-3, представлены результаты расчетов зависимости адиабатической температуры реакции и равновесного состава продуктов синтеза от соотношения горючее/окислитель в составе исходного реакционного раствора.

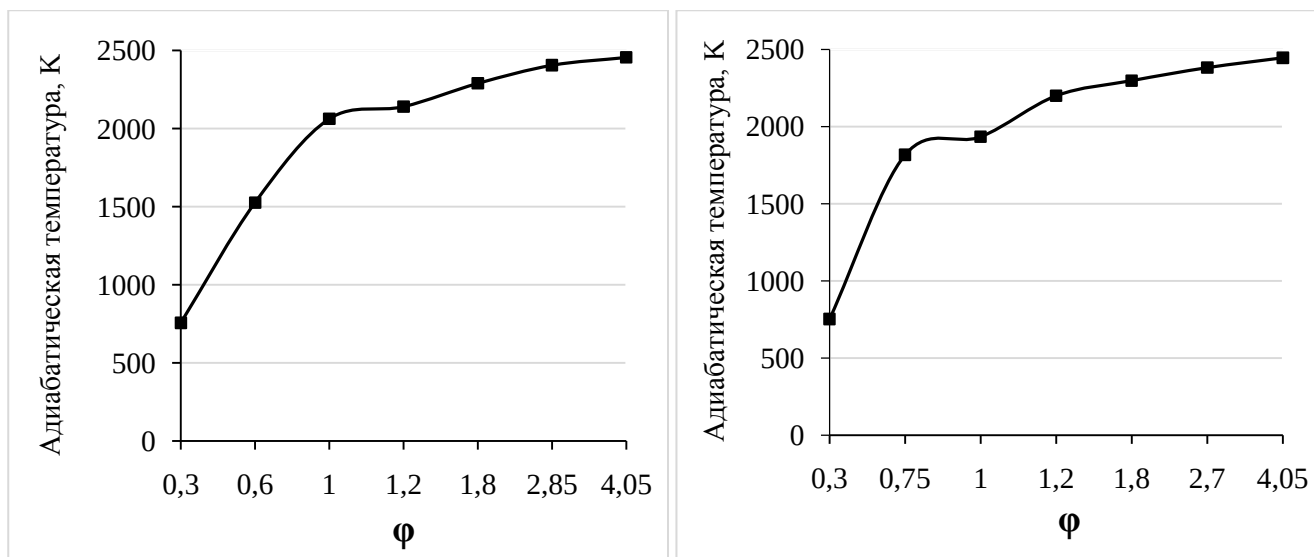


Рисунок 1 – Зависимость адиабатических температур окислительно-восстановительных реакций для систем растворного СВС от соотношения горючее/окислитель для медно-хромовой (слева) и никель-хромовой (справа) шпинелей.

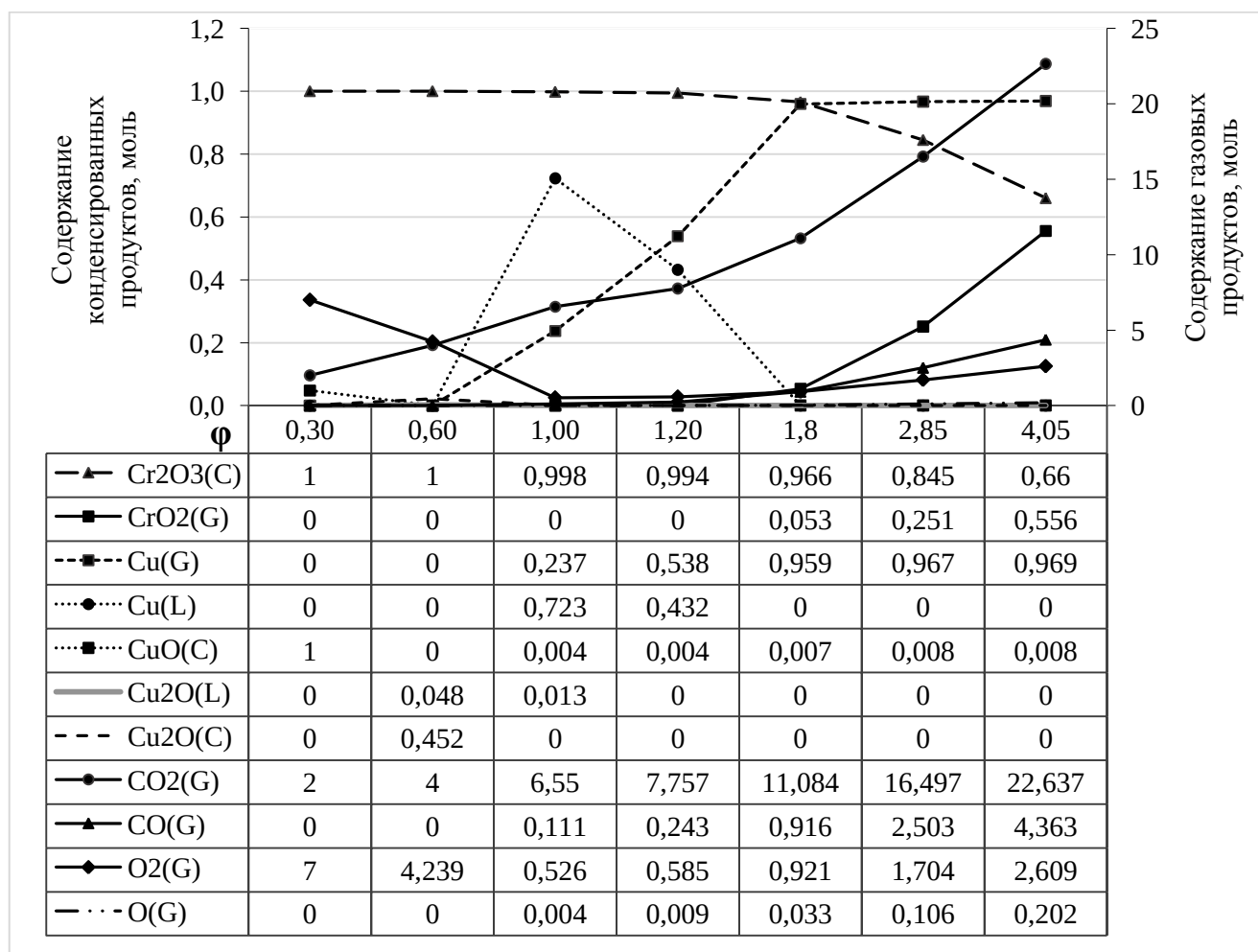


Рисунок 2 – Зависимость равновесного состава продуктов синтеза медно-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

Как видно из рисунка 1, с ростом содержания мочевины в составе смеси исходных компонентов происходит рост адиабатической температуры реакции. При содержании мочевины $\phi=1$ и выше (для случая медно-хромовой шпинели), и $\phi=1,2$ и выше (для

случая никель-хромовой шпинели), прохождение реакции синтеза шпинелей состава MeCr_2O_4 возможно в режиме горения, то есть в режиме растворного СВС ($T_{ad} > 2073\text{K}$), при меньшем содержании мочевины возможно возникновение трудностей для протекания реакций синтеза в режиме СВС ($T_{ad} < 2073\text{K}$).

Анализ равновесного состава продуктов синтеза (рисунок 2) показывает, что оптимальными составами для синтеза медно-хромовой шпинели CuCr_2O_4 методом растворного СВС, являются составы с содержанием мочевины в интервале $1 \leq \varphi \leq 1,8$. При $\varphi < 1$ возможно возникновение трудностей при протекании реакции в режиме СВС за счет низких адиабатических температур реакции ($T_{ad} < 2073\text{K}$), а также невысокое содержание газообразных продуктов синтеза может привести к трудностям в получении наноструктурных порошков. Для составов при $\varphi > 1,8$ наблюдается разложение оксида хрома Cr_2O_3 , что может привести к трудностям в синтезе шпинели CuCr_2O_4 . Для данных составов возможна нехватка атмосферного кислорода для полного окисления мочевины. В указанном выше интервале $1 \leq \varphi \leq 1,8$ хром присутствует в виде твердого оксида Cr_2O_3 (С) ($0,998 \div 0,966$ моль), медь присутствует в расплавленном Cu(L) ($0,723 \div 0,432$ моль) и газообразном Cu(G) ($0,237 \div 0,959$ моль) состояниях, что при условии высоких адиабатических температур и наличии газообразного кислорода $\text{O}_2(\text{G})$ ($0,526 \div 0,921$ моль) при остывании продуктов после синтеза должно приводить к формированию целевой медно-хромовой шпинели CuCr_2O_4 .

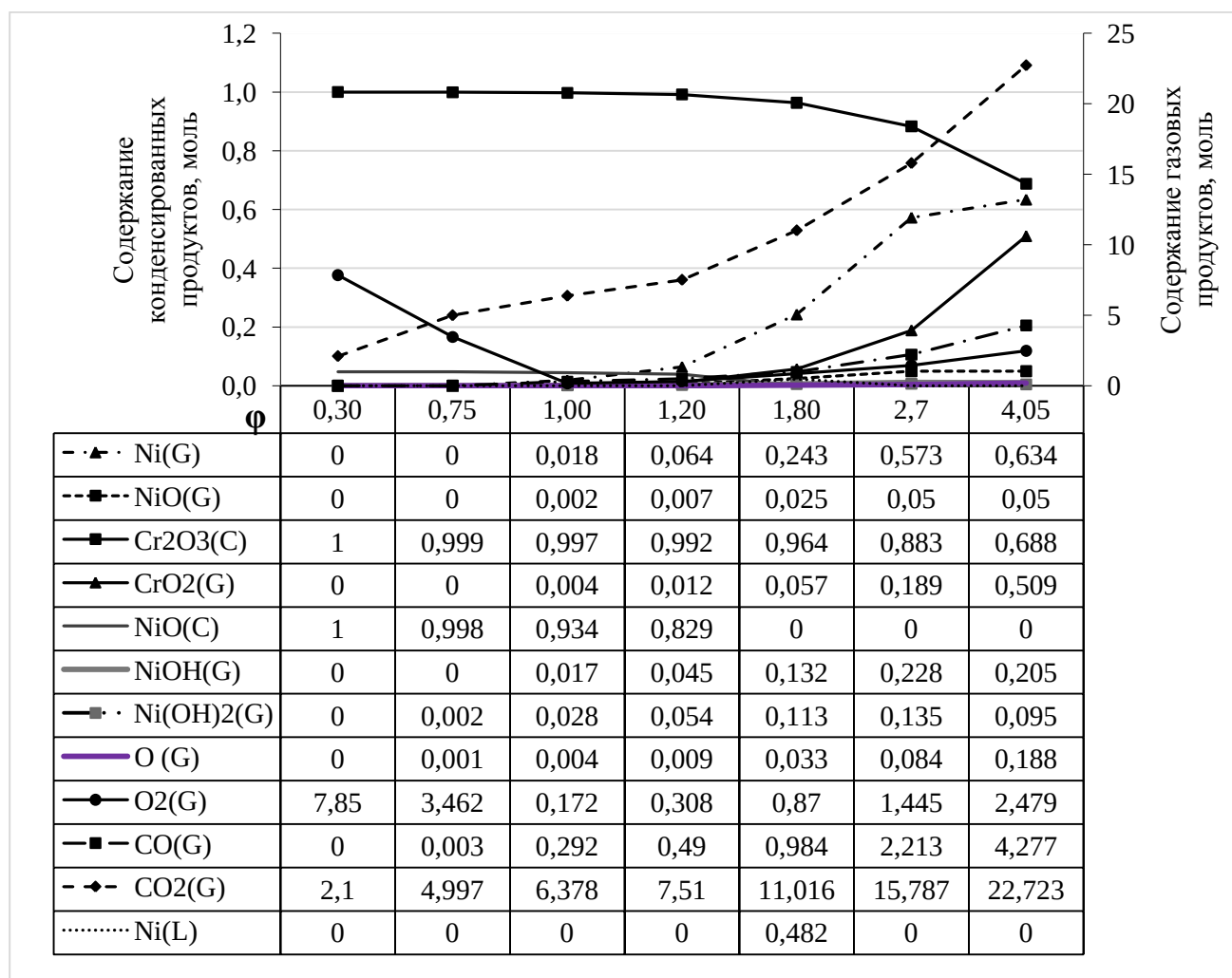
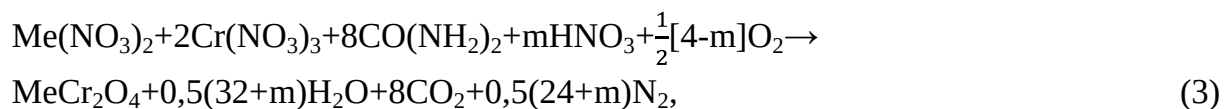


Рисунок 3 – Зависимость равновесного состава продуктов синтеза никель-хромовой шпинели при изменении соотношения горючее/окислитель

Анализ равновесного состава продуктов синтеза (рисунок 3) показывает, что оптимальным составом для синтеза никель-хромовой шпинели NiCr_2O_4 методом растворного СВС, будут состав при $\varphi=1,2$, так как при $\varphi<1,2$ возможно возникновение трудностей при прохождении реакции синтеза в режиме СВС ($T_{ad}<2073\text{K}$), а в случае $\varphi>1,2$ происходит разложение твердого оксида NiO , что может привести к трудностям в получении шпинели NiCr_2O_4 . При соотношении $\varphi=1,2$, в продуктах синтеза хром и никель присутствуют в виде твердых оксидов Cr_2O_3 (С) (≈ 1 моль) и NiO (С) (≈ 1 моль) соответственно, что при условии высоких адиабатических температур и наличии газообразного кислорода O_2 (G) (0,308 моль), при остывании продуктов после синтеза должно приводить к формированию целевой никель-хромовой шпинели NiCr_2O_4 .

При варьировании относительного содержания нитратов металлов в составе исходной реакционной смеси, анализ результатов термодинамического анализа адиабатических температур и равновесного состава продуктов синтеза приводит к практически одинаковым выводам как для медно-хромовой, так и для никель-хромовой шпинелей. При увеличении содержания нитрата хрома адиабатическая температура реакции изменяется незначительно и составляет более 2073K, что указывает на возможность прохождения реакций в режиме горения. Анализ равновесного состава продуктов синтеза показывает, что оптимальным составом для синтеза шпинелей состава MeCr_2O_4 методом растворного СВС, будет состав при стехиометрическом соотношении нитратов Me/Cr , то есть состав при соотношении $a/b=0,5$. В этом случае после остывания в продуктах синтеза должны отсутствовать примеси простых оксидов хрома, меди или никеля.

При добавлении азотной кислоты в исходный реакционный раствор уравнение (1) примет вид:



где $\text{Me}=\text{Cu}$ или Ni ; m – количество молей азотной кислоты.

Термодинамический анализ реакций при изменении кислотности исходного реакционного раствора показывает, что при увеличении содержания азотной кислоты в исходной смеси реагентов адиабатическая температура изменяется незначительно и составляет более 2073K, что указывает на возможность прохождения реакций в режиме растворного СВС. Из анализа равновесного состава продуктов синтеза следует, что при росте кислотности исходного реакционного раствора за счет добавления азотной кислоты, происходит рост содержания кислорода в продуктах синтеза, который выделяется в результате разложения этой кислоты, что приводит к более интенсивному окислению горючего и росту газообразных продуктов синтеза и способствует формированию наноструктурных продуктов. Оптимальным составом для синтеза шпинелей состава MeCr_2O_4 методом растворного СВС будет состав с наиболее высоким допустимым содержанием азотной кислоты $m=2$ моль. Верхний предел по количеству используемой азотной кислоты (2 моль) был выбран экспериментально и связан с образованием азеотропной смеси между азотной кислотой и дистиллированной водой (растворителем), что приводило к испарению кислоты на стадии кипения реакционного раствора при реализации процесса растворного СВС.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального изучения возможности получения наноструктурных порошков медно-хромовой шпинели методом растворного СВС при различных условиях приготовления исходных реакционных растворов и проведения синтеза: соотношениях горючее/окислитель, нитратов меди и

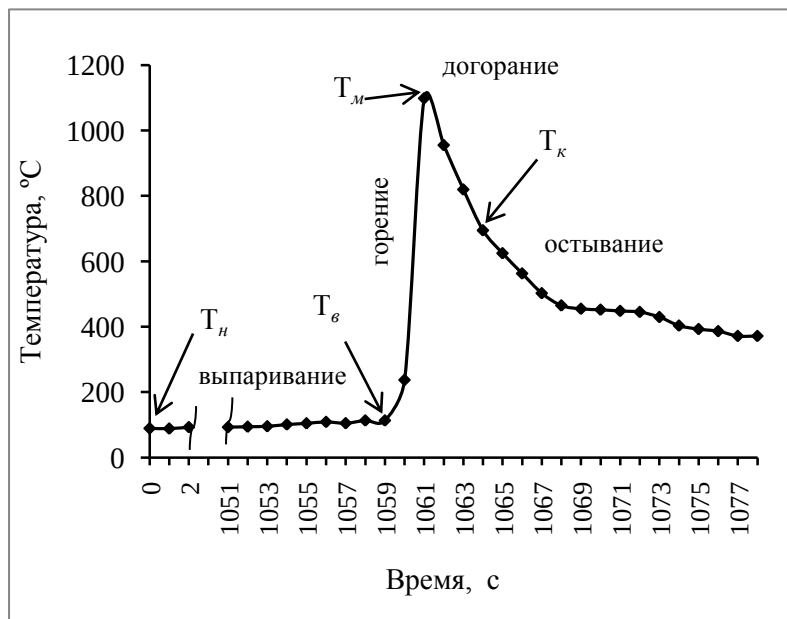


Рисунок 4 – Термограмма процесса растворного СВС

температуры образовавшегося гелеобразного продукта от температуры самовоспламенения до максимальной температуры горения (отрезок от точки $T_в$ до точки $T_м$); процесс догорания реакционной смеси с формированием продуктов синтеза (отрезок от точки $T_м$ до точки $T_к$); инертное остывание продуктов синтеза (отрезок после точки $T_к$). Время горения – это отрезок времени от точки $T_в$ до точки $T_к$. Общее время процесса – это отрезок времени от точки $T_н$ до точки $T_к$.

На рисунке 5 представлены результаты по экспериментально измеренным показаниям времени горения и общего времени процесса, а также максимальным температурам растворного СВС медно-хромовой шпинели для составов с различными соотношениями горючее/окислитель.

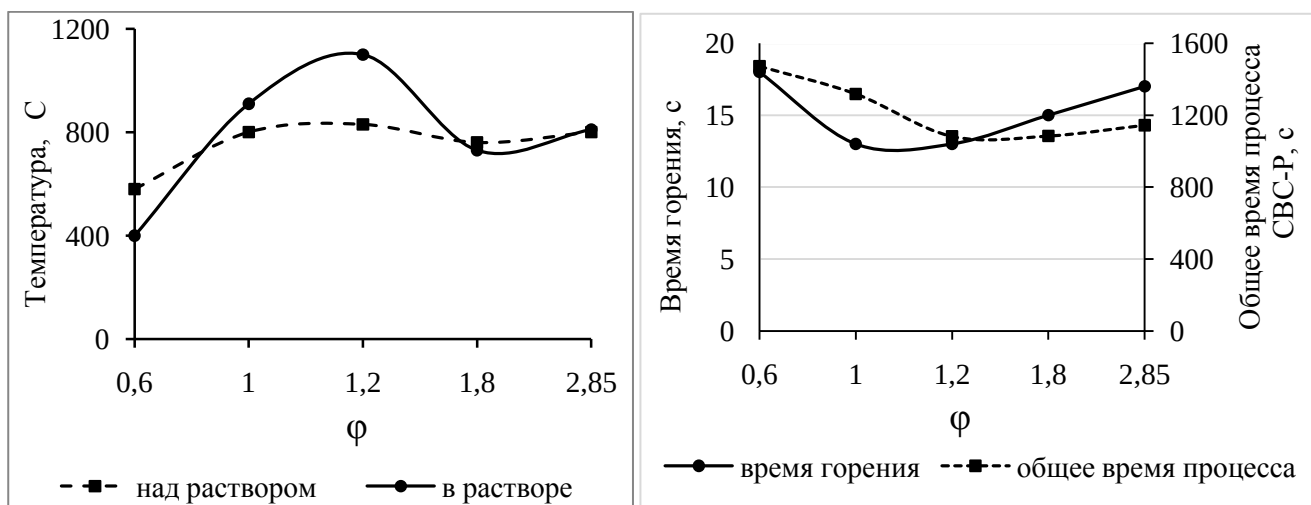


Рисунок 5 – Зависимость экспериментальных температур горения (слева), времени горения и общего времени процесса (справа) от соотношения горючее/окислитель для процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели.

Как видно из рисунка 5, прохождение реакции растворного СВС медно-хромовой шпинели зафиксировано, то есть, возможно, только в интервале $0,6 \leq \varphi \leq 2,85$. Максимальная температура горения соответствует составу при $\varphi=1,2$. При увеличении содержания мочевины происходит уменьшение общего времени процесса со стадиями нагрева и горения с достижением минимального значения при $\varphi=1,2$, а также уменьшение времени горения с достижением минимального значения при $\varphi=1$ и $\varphi=1,2$. Фазовый состав продуктов синтеза не зависит от соотношения горючее/окислитель и представляет собой смесь простых (CuO , Cr_2O_3) и сложных оксидов ($2\text{CuCrO}_2=\text{Cu}_2\text{O}+\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{CuCr}_2\text{O}_4=\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$) меди и хрома. При $\varphi=1 \div 1,2$ наблюдается максимальное количественное содержание в продуктах синтеза сложных оксидов меди и хрома (CuCrO_2 , CuCr_2O_4). Типичная структура продуктов горения представлена на рисунке 6, из которого видно, что продукты являются наноструктурными порошками, частицы которых собраны в ультрадисперсные конгломераты.

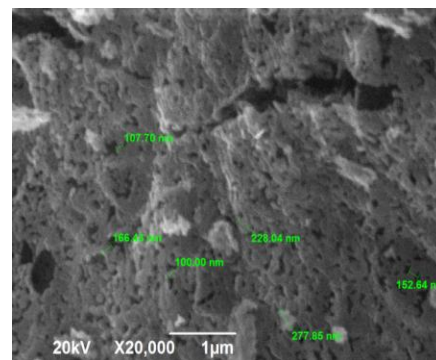


Рисунок 6 – Микроструктура образца СВС-Р медно-хромовой шпинели при $\varphi=1,2$

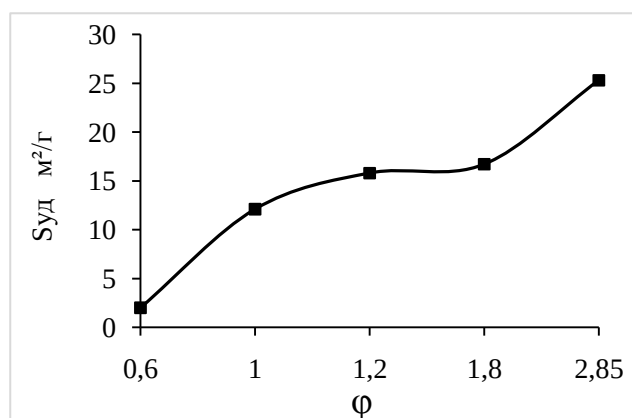


Рисунок 7 – Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

На рисунках 7 и 8 представлены результаты по влиянию соотношения горючее/окислитель в составе исходной реакционной смеси на площадь удельной поверхности и каталитическую активность в реакции окисления СО для продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели. Из рисунка 7 видно, что с увеличением соотношения горючее/окислитель наблюдается рост площади удельной поверхности продуктов синтеза с $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$ до $25,3 \text{ м}^2/\text{г}$, что связано с ростом объема газообразных продуктов, которые выделяются при окислении мочевины и приводят к образованию более дисперсных продуктов синтеза. Относительно невысокий рост площади удельной поверхности в интервале $\varphi=1 \div 1,8$ связан с процессами спекания частиц вызванных высокими температурами горения в окрестностях значения $\varphi=1,2$. По каталитической активности (рисунок 8) наиболее высоким показателем окисления СО в CO_2 обладает катализатор с соотношением горючее/окислитель $\varphi=1,2$.

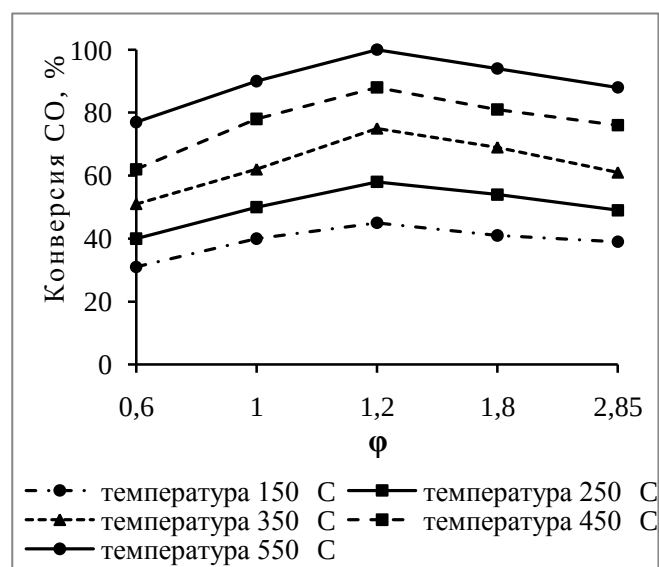


Рисунок 8 – Зависимость каталитической активности продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

Для данного состава характерна максимальная температура горения и, как следствие, наиболее высокое содержание в его составе целевой шпинели CuCr_2O_4 . Соотношение $\varphi=1,2$ было выбрано для дальнейших исследований.

При изменении соотношения окислителей a/b в составе исходной реакционной смеси, прохождение реакции растворного СВС медно-хромовой шпинели возможно для всех изученных составов с различным содержанием нитрата меди. Для образцов с избытком нитрата меди относительно стехиометрии ($a/b > 0,5$) наблюдаются более высокие температуры горения ($T > 1000^\circ\text{C}$), чем для составов с недостатком ($a/b < 0,5$) нитрата меди ($T < 900^\circ\text{C}$). Максимальные температуры горения ($T \approx 1100^\circ\text{C}$) соответствуют образцам в интервале содержания нитрата меди $50\% \div 62,5\%$ ($0,5 \leq a/b \leq 0,8$). Максимальные значения времени горения (14-18 с), и минимальные значения общего времени процесса (1075-1096 с) наблюдаются для составов с содержанием нитрата меди $44,4\% \div 55,6\%$ ($0,4 \leq a/b \leq 0,63$). Это указывает на то, что данные составы быстрее самовоспламеняются и в процессе горения достигается высокая температура, необходимая для формирования шпинелей.

На рисунке 9 представлена микроструктура продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при изменении соотношения нитратов в исходной смеси.

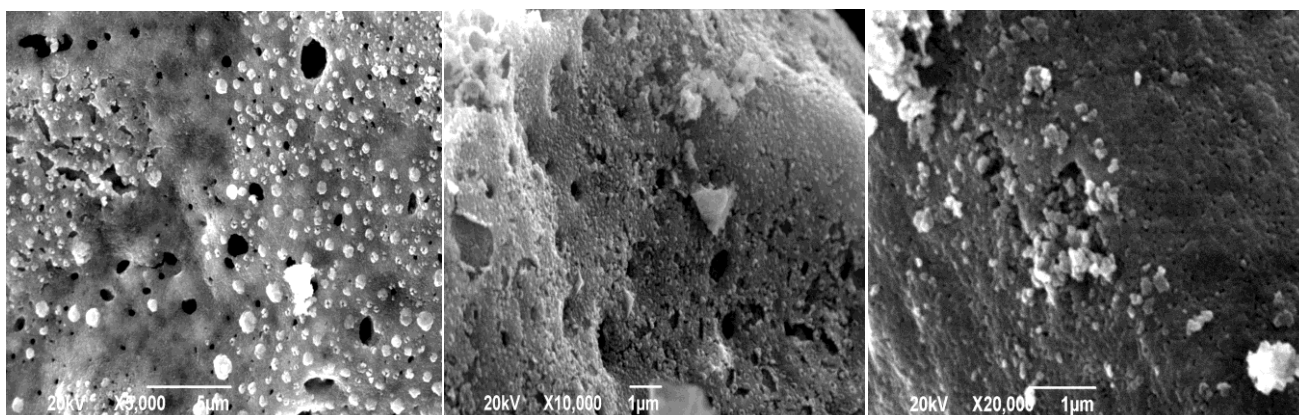


Рисунок 9 – Микроструктура продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при различных соотношениях исходных нитратов: $a/b=1,25$ (слева); $a/b=0,5$ (центр); $a/b=0,4$ (справа).

Как видно из рисунка 9, при увеличении содержания нитрата хрома в составе исходной смеси округлые частицы оксида меди CuO постепенно исчезают с образованием рыхлого продукта состоящего из CuO , оксида хрома Cr_2O_3 и продуктов их взаимодействия. Фазовый состав продуктов синтеза состоит из смеси CuO , Cr_2O_3 , CuCrO_2 , CuCr_2O_4 при содержании нитрата меди в составе исходной смеси в интервале $83,3\% \div 16,7\%$. Целевая шпинель CuCr_2O_4 образуется в продуктах синтеза для составов при $a/b \geq 0,5$, для которых характерны более высокие температуры горения. Площадь удельной поверхности растет с $8,9 \text{ м}^2/\text{г}$ до $37,1 \text{ м}^2/\text{г}$ при уменьшении содержания нитрата меди в составе исходной смеси с 100% до 0%. Это связано со снижением температуры горения и ростом объема газообразных продуктов, что способствует формированию более дисперсных материалов. Лучшими каталитическими свойствами среди исследованных образцов обладают образцы со стехиометрическим соотношением нитратов меди и хрома ($a/b=0,5$) и небольшим избытком нитрата меди ($a/b=0,63$). Для них степень конверсии при температуре 350°C составила 75% и 74%, а при температуре 450°C составила 88% и 89% соответственно, что является показателями высокой каталитической активности. Для дальнейших исследований был выбран образец со стехиометрическим соотношением нитратов меди и хрома ($a/b=0,5$).

При изменении кислотности исходного реакционного раствора прохождение реакции растворного СВС медно-хромовой шпинели возможно для всех изученных составов. При увеличении кислотности происходит незначительное снижение температур горения с 1100 °С при отсутствии добавленной азотной кислоты (показатель кислотности раствора $pH=2,7$), до 930 °С при ее возможном максимальном содержании (показатель кислотности раствора $pH=2,1$). При данных условиях, также происходит увеличение времени горения и общего времени процесса с достижением максимального значения 25 с и 1232 с, соответственно. Это вызвано ростом объема газообразных продуктов синтеза, образующихся при окислении мочевины кислородом, выделяющимся в результате разложения азотной кислоты, что приводит к снижению температур горения и способствует протеканию горения более продолжительное время и в более спокойном режиме. Фазовый состав продуктов синтеза не зависит от показателя кислотности и представляет собой смесь простых (CuO , Cr_2O_3), и сложных оксидов ($CuCrO_2$, $CuCr_2O_4$) меди и хрома. Отсутствие принципиальных различий объясняется тем, что температуры горения не сильно различаются при изменении кислотности исходного раствора. Типовая структура получаемых продуктов представлена на рисунке 10, из которого видно, что продукты синтеза представляют собой наноструктурные порошки, частицы которых собраны в ультрадисперсные конгломераты. При увеличении кислотности реакционного раствора ($pH:2,7 \rightarrow 2,1$) наблюдается рост площади удельной поверхности образцов с 17,2 м²/г до 32,7 м²/г. Это вызвано ростом объема газообразных продуктов, и как следствие, более низкими температурами горения, что способствует образованию высокодисперсных продуктов синтеза. Все исследованные образцы проявили высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода: при температуре 550 °С степень конверсии составила 100%. Для составов с $pH \leq 2,5$, степень конверсии 50% и выше наблюдается при температуре нагрева от 150 °С. Для образцов с $pH \leq 2,3$ при температуре 250 °С степень конверсии составила более 70%. Наиболее высокой каталитической активностью обладает состав при $pH=2,1$. Для него степень конверсии при температуре 150 °С составила 68%, а при температуре 350 °С – 91%. Данный состав был выбран для дальнейших исследований.

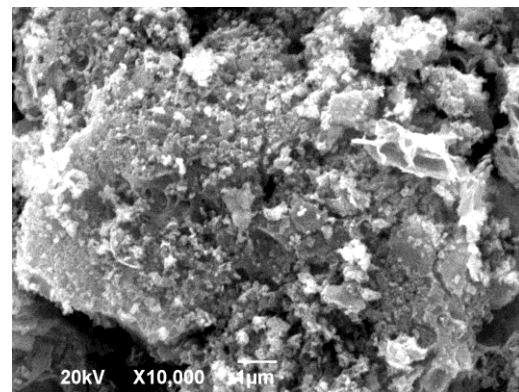


Рисунок 10 – Микроструктура образца СВС-Р медно-хромовой шпинели при $pH=2,1$

После проведения прокалики в течение 1 часа в температурном интервале от 550 °С до 1050 °С для продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели наблюдается изменение качественного фазового состава и структуры. Фазовый состав состоит из смеси простых (CuO , Cr_2O_3) и сложных оксидов ($CuCrO_2$, $CuCr_2O_4$). Находящийся в составе образцов CuO при увеличении температуры прокалики с 550 °С до 800 °С взаимодействует с Cr_2O_3 с образованием $CuCrO_2$ и $CuCr_2O_4$, что приводит к увеличению содержания последних в составе продуктов синтеза. В интервале температур прокалики 800 °С ÷ 900 °С фазовый состав состоит из смеси оксидов $CuCrO_2$, $CuCr_2O_4$ и Cr_2O_3 . При росте температуры прокалики выше 850 °С наблюдается рост содержания в составе продуктов синтеза $CuCrO_2$, и уменьшение содержания $CuCr_2O_4$. При температуре выше 900 °С наблюдается разложение $CuCr_2O_4$ с образованием $CuCrO_2$ и Cr_2O_3 , а в случае прокалики при 1050 °С разложение $CuCr_2O_4$ с образованием CuO и Cr_2O_3 . Максимальное

содержание шпинели CuCr_2O_4 соответствует образцу с температурой прокали 850°C. На рисунке 11 представлена микроструктура продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели после проведения прокали.

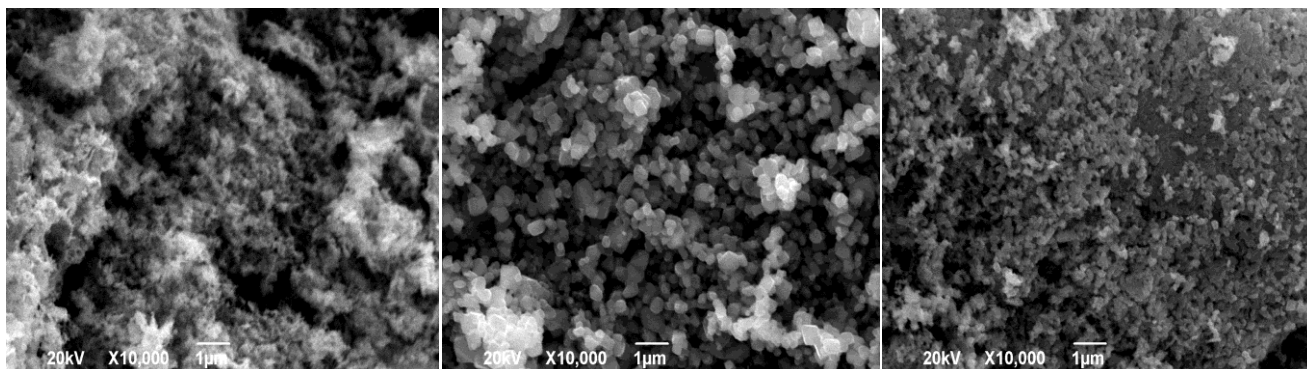


Рисунок 11 – Микроструктура продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели после прокали при температурах 550 °C (слева); 850 °C (центр); 950 °C (справа).

Как видно из рисунка 11, при увеличении температуры прокали структура продуктов синтеза изменяется от равноосных частиц с рыхлой составляющей между ними (температура прокали 550°C), к образованию ограненных кристаллов с четко выраженной границей, собранных в высокопористые конгломераты (температура прокали 850°C). При дальнейшем росте температуры прокали происходит разрушение кристаллической структуры с образованием равноосных частиц с рыхлой составляющей между ними (температура прокали 950 °C).

Площадь удельной поверхности уменьшается с 16,3 м²/г до 4,0 м²/г, при увеличении температуры прокали с 550°C до 800°C. В интервале температур прокали 800°C÷900°C значение площади удельной поверхности практически не изменяется и равно $\approx 4,0$ м²/г. Данное снижение связано с изменением структуры материала: спекание частиц и формирование кристаллов с четко выраженной границей. При дальнейшем увеличении температуры прокали с 900°C до 1050°C происходит рост площади удельной поверхности с 3,9 м²/г до 8,8 м²/г, что связано с одновременным протеканием процессов спекания частиц и разрушения кристаллов с образованием рыхлой структурной составляющей, что приводит к увеличению общей дисперсности частиц. Проведение прокали оказывает положительное влияние на каталитическую активность: 60% степень конверсии наблюдается при температуре нагрева 150°C; 82% – при температуре 350°C. Наилучшие результаты показали образцы, прокаленные в интервале 800°C÷900°C, для них при температуре 350 °C степень конверсии составила около 90%, а при температуре 450 °C – 97%. Наилучший результат наблюдался для образца, прокаленного при температуре 850°C. Для него степень конверсии при температуре 350°C составила 97%, а при 450°C – 100%. Этот состав был выбран для изучения влияния времени прокали на свойства.

Для изучения влияния времени прокали, образцы продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели были прокалены при температуре 850 °C с выдержкой в печи в течение 6, 12, 18 и 24 часов. Фазовый состав исследованных образцов состоит из смеси оксида хрома Cr_2O_3 и сложных оксидов меди и хрома CuCrO_2 , CuCr_2O_4 . При анализе соотношения пиков интенсивностей на дифрактограммах видно, что увеличении времени прокали с 6 часов до 24 часов содержание Cr_2O_3 почти не изменяется, а содержание хромита меди CuCrO_2 уменьшается с одновременным ростом содержания в составе образцов шпинели CuCr_2O_4 . Это изменение связано с процессом окисления

Cu_2O до оксида меди (II) CuO . Максимальное содержание шпинели CuCr_2O_4 соответствует образцу, прокаленному в течение 24 часов. Эксперимент с прокалкой более 24 часов не проводился, так как фазовый состав образцов при 18 и 24 часах прокалики слабо различался. Типовая структура образцов, прокаленных при различном времени, представлена на рисунке 12, из которого видно, что они представляют собой наноструктурные порошки, состоящие из смеси ограненных кристаллов неправильной формы и сферических частиц, которые собраны в ультрадисперсные конгломераты. На рисунке 13 представлены данные по влиянию времени прокалики на площадь удельной поверхности.

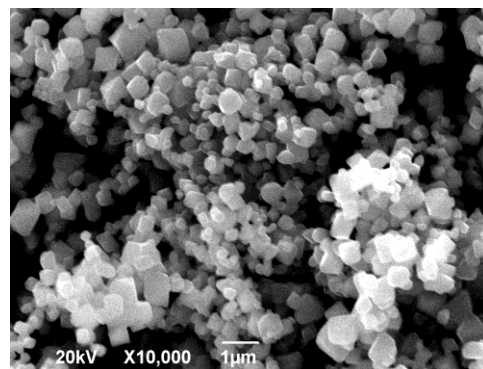


Рисунок 12 – Микроструктура образца медно-хромовой шпинели полученной СВС-Р после прокалики при температуре 850°C в течение 24 часов

Из рисунка видно, что с увеличением времени прокалики образцов наблюдается рост площади удельной поверхности продуктов синтеза от 1,1 $\text{м}^2/\text{г}$ до 7,0 $\text{м}^2/\text{г}$. Данный рост связан с изменением фазового состава образцов - уменьшением содержания CuCrO_2 при одновременном росте содержания в составе образцов CuCr_2O_4 , что приводит к изменению структуры и размера кристаллитов в исследуемых образцах. На рисунке 14 представлены экспериментальные результаты по изучению влияния времени прокалики продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели на их каталитическую активность в реакции окисления CO . Для всех исследованных образцов 70% степень конверсии наблюдается при температуре 150°C; 80% – при 250°C; 90% – при 350°C; 100% – при 450°C. Наилучшие результаты показали образцы, прокаленные в интервале 12÷24 часов. Для них степень конверсии при температуре 250 °C составила более 80%, а при 350 °C – более 95%. Рост каталитической активности связан с ростом содержания в составе исследуемых образцов медно-хромовой шпинели CuCr_2O_4 , что указывает на важную роль последней в протекании процесса окисления CO . Наиболее высокой каталитической активностью обладает состав, прокаленный при 24 часах с максимальным содержанием CuCr_2O_4 . Для него степень конверсии при температуре 250 °C составила 88%, при 350 °C – 98%, при 450°C – 100%. Это

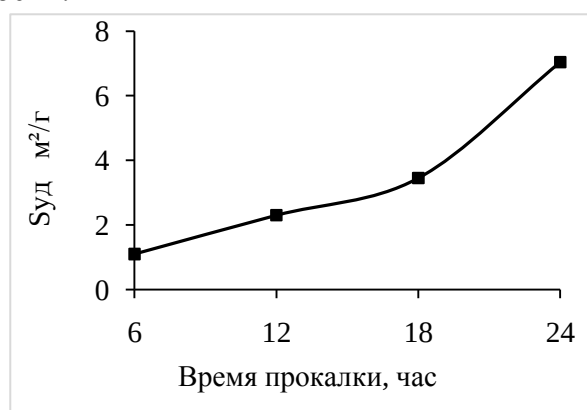


Рисунок 13 – Зависимость площади удельной поверхности от времени прокалики, для продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели

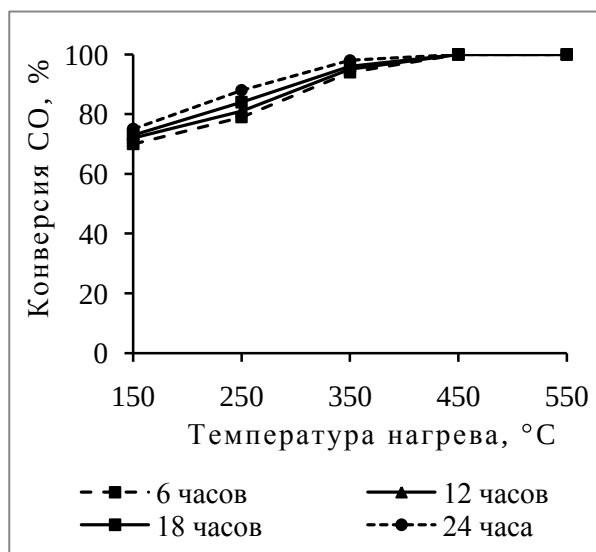


Рисунок 14 – Зависимость каталитической активности в реакции окисления CO от времени прокалики для продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели

является наилучшим показателем каталитической активности среди всех изученных в данной работе образцов медно-хромовой шпинели полученных методом растворного СВС.

В пятой главе представлены экспериментальные результаты по аналогичному – с представленным в главе 4 – изучению возможности получения методом растворного СВС наноструктурных порошков никель-хромовой шпинели.

На рисунке 15 представлены результаты экспериментально измеренных максимальных температур синтеза и показаний времени горения, и общего времени процесса для составов с различными соотношениями горючее/окислитель.

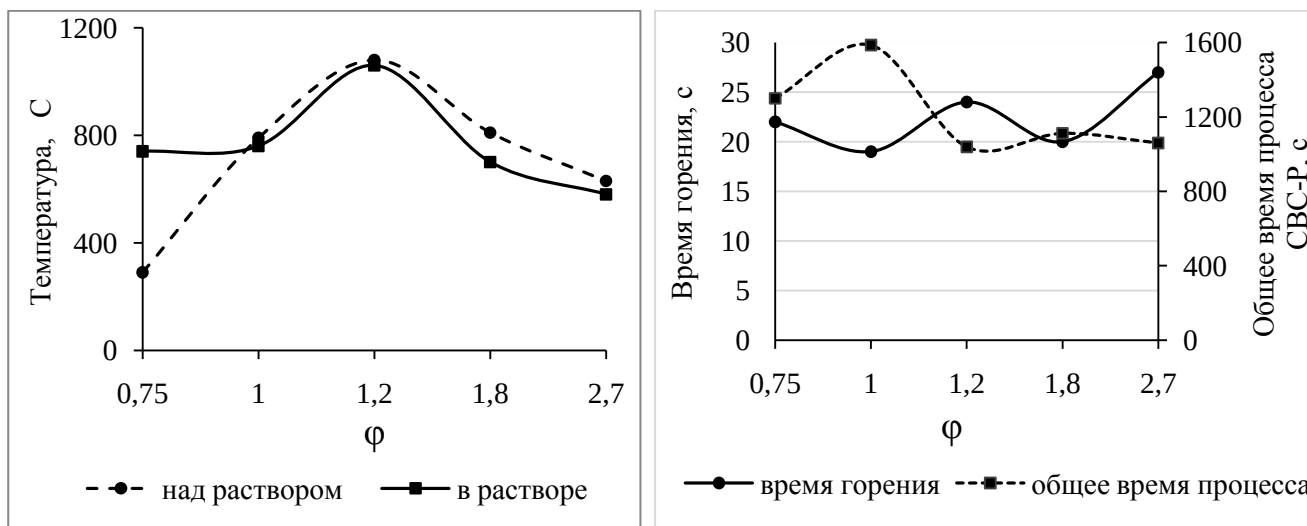


Рисунок 15 – Влияние соотношения горючее/окислитель на экспериментальные температуры горения (слева) время горения и общее время процесса (справа) при синтезе никель-хромовой шпинели методом растворного СВС.

Как видно из рисунка 15, прохождение реакции синтеза никель-хромовой шпинели в режиме горения зафиксировано, то есть, возможно, только в интервале $0,75 \leq \phi \leq 2,7$. Максимальная температура горения соответствует составу при $\phi=1,2$. При увеличении содержания мочевины происходит уменьшение общего времени процесса со стадиями нагрева и горения с достижением минимального значения 1039 с при $\phi=1,2$, а также уменьшение времени горения с достижением минимального значения 19 с при $\phi=1$. Для состава с $\phi=1,2$ температура самовоспламенения ниже, и горит состав несколько медленнее остальных, с достижением максимальной температуры горения, что является положительным фактором для получения в продуктах синтеза целевой шпинели NiCr_2O_4 . Фазовый состав продуктов синтеза не зависит от соотношения горючее/окислитель и представляет собой смесь никеля – Ni, оксида никеля – NiO, оксида хрома – Cr_2O_3 и шпинели – NiCr_2O_4 – продукта взаимодействия оксидов NiO и Cr_2O_3 . Наличие в продуктах синтеза металлического Ni указывает на недостаток кислорода в зоне реакции, что может быть связано с вытеснением кислорода воздуха из зоны реакции газообразными продуктами синтеза.

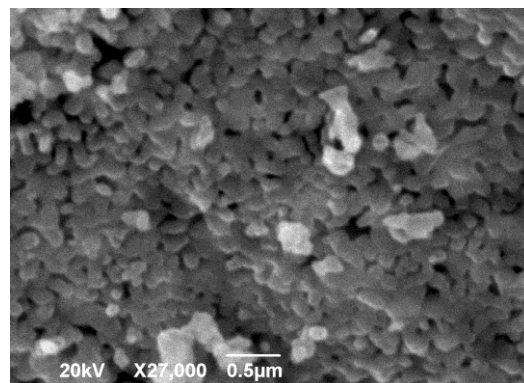


Рисунок 16 – Микроструктура образца СВС-Р никель-хромовой шпинели при $\phi=1,2$

Типовая структура продуктов синтеза представлена на рисунке 16, из которого видно, что продукты являются наноструктурными порошками, частицы которых собраны в ультрадисперсные конгломераты. На рисунке 17 представлены результаты по анализу влияния соотношения горючее/окислитель (ϕ) в составе исходной реакционной смеси на площадь удельной поверхности продуктов синтеза. Из рисунка 17 видно, что с увеличением содержания мочевины (горючего) в составе исходной смеси реагентов от $\phi=0,75$ до $\phi=2,7$ наблюдается рост площади удельной поверхности продуктов синтеза от $10,9 \text{ м}^2/\text{г}$ до $31,7 \text{ м}^2/\text{г}$. Данный рост связан с ростом объема газообразных продуктов, которые выделяются при окислении горючего кислородом воздуха, что приводит к образованию более пористых и дисперсных продуктов синтеза. На рисунке 18 представлено влияние коэффициента ϕ на каталитическую активность продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели в реакции окисления СО. Из рисунка видно, что все исследованные образцы проявили высокую каталитическую активность – степень конверсии 50% наблюдается при 150°C . Наилучшие результаты показали образцы при $1 \leq \phi \leq 1,2$, для них степень конверсии при температуре 450°C составила более 90%. Наиболее высокой каталитической активностью обладает состав с $\phi=1,2$. Для него степень конверсии при температуре 350°C составила 83%, а при 450°C – 93%. Данный состав был выбран для дальнейшего изучения влияния условий приготовления исходных реакционных растворов на параметры растворного СВС никель-хромовой шпинели и свойства получаемых продуктов.

При изменении содержания окислителей а/б в составе исходной реакционной смеси, прохождение растворного СВС никель-хромовой шпинели возможно для всех составов вне зависимости от содержания нитрата никеля. Максимальные температуры горения соответствуют образцам в интервале содержания нитрата никеля $22,5\% \div 31,2\%$ ($0,4 \leq a/b \leq 0,63$). При уменьшении содержания нитрата никеля наблюдается рост времени горения, с достижением максимального значения 24 с при содержании в 26,6% ($a/b=0,5$). Время процесса достигает минимальных значений в интервале $22,5\% \div 26,6\%$ ($0,4 \leq a/b \leq 0,5$). Из вышесказанного следует, что состав с $a/b=0,5$ быстрее самовоспламеняются и горение его протекает в спокойном режиме, за счет большого

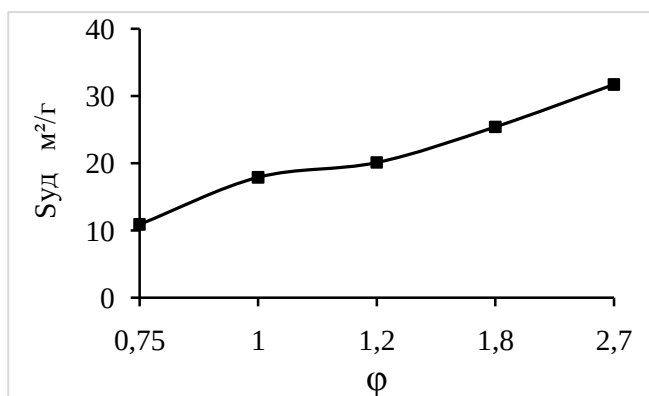


Рисунок 17 – Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

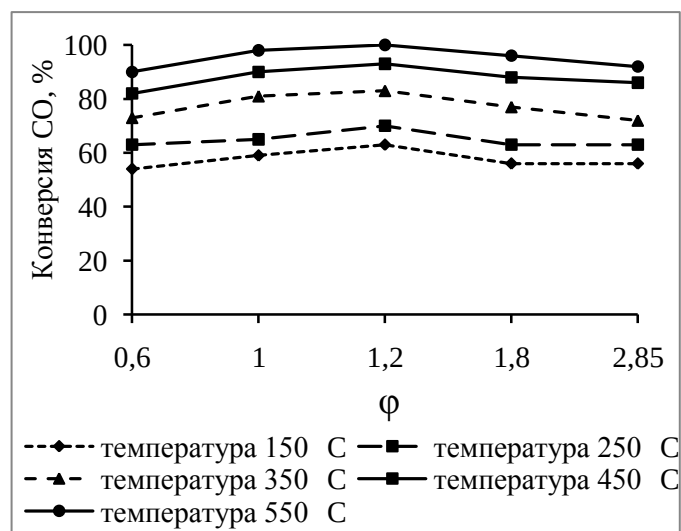


Рисунок 18 – Зависимость каталитической активности продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

объема газообразных продуктов и, как следствие, низкой температуры горения, что является положительным фактором для получения наноструктурных продуктов никель-хромовой шпинели методом растворного СВС.

Фазовый состав продуктов синтеза представляет собой смесь никеля – Ni, оксида никеля – NiO, оксида хрома – Cr₂O₃ и шпинели – NiCr₂O₄. Целевая шпинель NiCr₂O₄ образуется в продуктах синтеза для исходных составов, где присутствуют одновременно нитрат никеля и нитрат хрома ($0,1 \leq a/b \leq 2,5$). Для показателя площади удельной поверхности наблюдается уменьшение значений от 23,6 м²/г до 13,6 м²/г при уменьшении содержания нитрата никеля в составе исходной смеси компонентов от 100% до 37,7%. Это связано с фазовыми превращениями в продуктах синтеза и соответствующими изменениями в структуре. Дальнейшее уменьшение содержания нитрата никеля приводит к росту площади удельной поверхности от 13,6 м²/г до 37,1 м²/г. Этот рост связан с ростом объема газообразных продуктов синтеза и, как следствие, снижением температуры горения, что способствует формированию более дисперсных материалов.

На рисунке 19 представлена микроструктура продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при изменении содержания окислителей в составе исходной смеси компонентов.

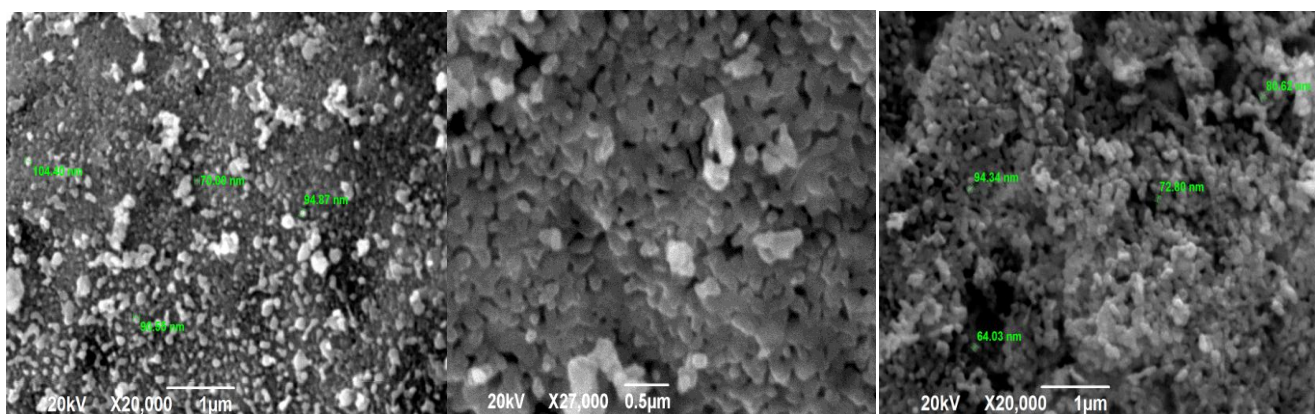


Рисунок 19 – Микроструктура продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при различных соотношениях исходных нитратов: $a/b=1,25$ (слева); $a/b=0,5$ (центр); $a/b=0,2$ (справа)

Как видно из рисунка 19, при уменьшении содержания нитрата никеля в составе исходной смеси компонентов ультрадисперсные сферические частицы оксида никеля NiO постепенно исчезают при одновременном появлении оплавленной монолитной составляющей между частицами, соответствующей оксиду хрома Cr₂O₃ и округлых частиц равноосной формы, которые по составу соответствуют продуктам взаимодействия исходных компонентов и кислорода воздуха. Наиболее высокими каталитическими свойствами обладает образец со стехиометрическим соотношением нитратов никеля и хрома ($a/b=0,5$). Для него степень конверсии при температуре 150 °С составила 63%, при 250 °С – 70%, а при 350 °С – 83%. Данный состав был выбран для дальнейших исследований. При изменении значений кислотности исходного реакционного раствора прохождение реакции синтеза никель-хромовой шпинели в режиме горения возможно для всех изученных составов с различным содержанием добавленной азотной кислоты. При увеличении содержания добавленной азотной кислоты происходит незначительное снижение температуры горения с 1060°С при ее отсутствии (рН=2,3), до 700°С при ее максимально возможном содержании (рН=1,6). Также происходит увеличение времени горения и общего времени процесса с

достижением максимальных значений 30 с и 1619 с соответственно, при $pH=1,8$, и дальнейшее снижение значений обоих показателей.

Это также, как и при получении медно-хромовой шпинели, связано с ростом объема газообразных продуктов синтеза, образующихся при окислении мочевины кислородом, выделяющимся в результате разложения азотной кислоты, что приводит к снижению температур горения и способствует протеканию горения более продолжительное время и в более спокойном режиме. При увеличении кислотности реакционного раствора ($pH:2,3 \rightarrow 1,6$) в продуктах синтеза растет содержание целевой шпинели $NiCr_2O_4$ и происходит уменьшение содержания примесей: Ni , NiO , Cr_2O_3 . Фазовый состав продуктов синтеза для реакционного раствора при $pH=1,6$ состоит на 93% из целевой шпинели $NiCr_2O_4$ и 7% Cr_2O_3 . Типовая структура продуктов представлена на рисунке 20, из которого видно, что продукты синтеза представляют собой конгломераты частиц неправильной формы с оплавленными границами, с рыхлой составляющей между частицами.

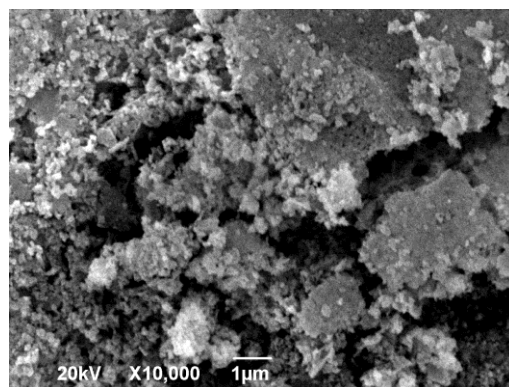


Рисунок 20 – Микроструктура образца СВС-Р никель-хромовой шпинели при $pH=1,8$

При увеличении кислотности исходного реакционного раствора ($pH:2,3 \rightarrow 1,6$) наблюдается рост площади удельной поверхности продуктов синтеза от $20,1 \text{ м}^2/\text{г}$, при $pH=2,3$ до $29,1 \text{ м}^2/\text{г}$, при $pH=1,6$. Данный рост связан с ростом объема газообразных продуктов синтеза, что способствует образованию высокодисперсных продуктов синтеза. Продукты растворного СВС никель-

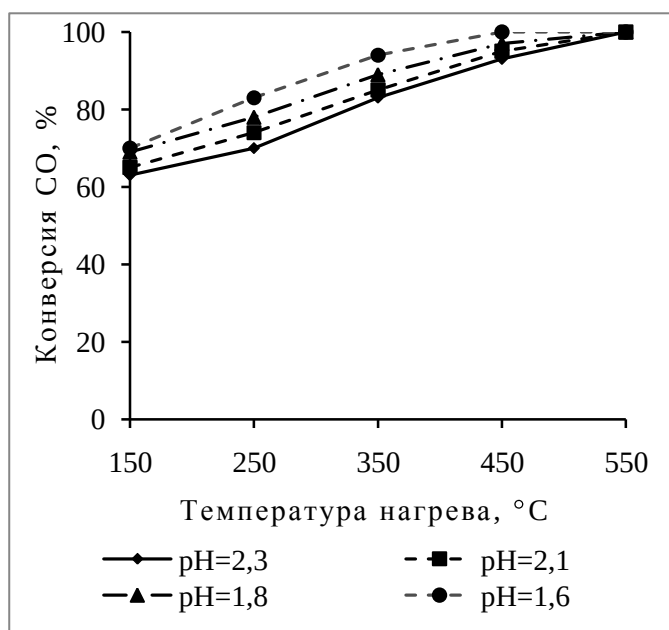


Рисунок 17 – Результаты каталитической активности продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при изменении кислотности исходного реакционного раствора

хромовой шпинели проявили достаточно высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода: для всех изученных составов степень конверсии 60% и выше, наблюдается при температуре нагрева катализатора от 150°C и выше. Для составов с показателем кислотности исходного реакционного раствора $pH \leq 1,8$ при температуре 250°C степень конверсии составила более 80%. Для составов при $1,6 \leq pH \leq 2,1$ при температуре 450°C , степень конверсии составила более 95%. Наиболее высокой каталитической активностью обладает образец, для которого показатель кислотности исходного реакционного раствора равен $pH=1,6$. Для него при температуре 150°C степень конверсии равна 70%, а при 350°C – 94%. Этот результат является наиболее высоким, среди всех изученных в данной работе составов никель-хромовой шпинели, полученных методом растворного СВС при различных условиях приготовления исходных реакционных растворов.

ВЫВОДЫ

1. Проведены термодинамические расчеты адиабатических температур и равновесного состава продуктов окислительно-восстановительных реакций синтеза оксидов меди, никеля и хрома из водных растворов смесей реагентов: нитратов меди, никеля и хрома, мочевины, азотной кислоты. В большинстве случаев адиабатические температуры реакций достаточны, для протекания процесса синтеза в режиме горения. Оптимальные расчетные условия растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей: соотношение горючее/окислитель $\varphi=1,2$; соотношение нитратов металлов (Cu или Ni) к нитрату хрома 1:2; содержание азотной кислоты $m=2$ моль.

2. Экспериментально изучено влияние на процесс растворного СВС медно-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза, следующих условий приготовления исходных реакционных растворов: изменение содержания горючего (мочевины); изменение соотношения нитратов меди и хрома; изменение показателя кислотности. Установлен оптимальный состав для синтеза медно-хромовой шпинели: соотношение мочевины/нитраты – $\varphi=1,2$; соотношение нитратов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3=1/2$; показатель кислотности реакционного раствора $\text{pH}=2,1$; температура прокали 850 °С, время прокали – 24 часа. В результате проведенных исследований было установлено, что использование системы «нитрат меди – нитрат хрома - мочевины» в процессе СВС-Р позволяет получить наноструктурный композитный порошок хромита меди (около 88% по массе) с примесью оксида хрома (около 12% по массе).

3. Экспериментальное исследование процесса растворного СВС проведено для изучения условий синтеза никель-хромовой шпинели. Установлены оптимальные условия ее получения: соотношение мочевины/нитраты – $\varphi=1,2$; соотношение нитратов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3=1/2$; показатель кислотности реакционного раствора $\text{pH}=1,6$. В результате проведенных исследований было показано, что использование системы «нитрат никеля – нитрат хрома - мочевины» в процессе СВС-Р позволяет получить наноструктурный композитный порошок хромита никеля (около 93% по массе) с примесью оксида хрома (около 7% по массе).

4. Исследована каталитическая активность продуктов растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей в реакции окисления монооксида углерода (СО), в зависимости от состава исходных реакционных растворов, температуры и времени прокали после синтеза, и от температуры нагрева катализатора (150÷550 °С с шагом в 100°С). Отмечено, что все изученные в данной работе продукты растворного СВС проявляют каталитическую активность (степень конверсии не менее 10%) даже при низких температурах (150 °С). Наилучшей каталитической активностью среди порошков медно-хромовой шпинели обладает образец состава: хромит меди – около 88% по массе, оксид хрома – около 12% по массе. Он имеет относительно высокую площадь удельной поверхности (7 м²/г), и высокую каталитическую активность (степень конверсии 98%) при низкой температуре (300 °С). Среди порошков никель-хромовой шпинели наилучшей каталитической активностью обладает образец состава: хромит никеля – около 93% по массе, оксид хрома – около 7% по массе. Он обладает относительно высокой площадью удельной поверхностью (29,1 м²/г), и высокой каталитической активностью (степень конверсии 94%) при температуре 300 °С.

5. В целом решена задача по исследованию и нахождению оптимальных условий проведения процесса растворного СВС катализаторов окисления СО на основе наноструктурных порошков медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей. Образцы с наиболее высокой каталитической активностью могут быть рекомендованы в качестве

недорогих катализаторов окисления СО при сравнительно невысоких температурах (около 300 °С) на транспорте и в промышленности, в том числе в двигателях внутреннего сгорания и в выхлопных магистралях газотурбинных двигателей газоперекачивающих агрегатов с целью нейтрализации СО.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ

1. Новиков В.А. Исследование растворного СВС нанопорошков сложных оксидов меди и хрома и их применения в каталитическом окислении СО/Новиков В.А., Жадяев А.А., Комзолов А.В.// Журнал «Вестник Самарского государственного технического университета», серия «Технические науки», 2017. – №2 (54). – С.182-190.

2. Моисеев Н.В. Термодинамический анализ растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наночастиц меди и ее оксидов/ Моисеев Н.В., Новиков В.А., Амосов А.П.// Журнал «Вектор науки Тольяттинского государственного университета», 2019. – №3 (49). – С.15-22.

Публикации в изданиях, входящих в базу данных Web of Science

3. Novikov V.A. Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: Mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation./ V.A. Novikov, G.G. Xanthopoulou, Yu.A. Knysh, A.P. Amosov // Ceramics International, 2017. –Vol. 43. – No. 15. – P. 11733–11742.

Публикации в изданиях, входящих в базу данных Scopus

4. Xanthopoulou G.G. Nanocatalysts for Low-temperature Oxidation of CO: Review/ G.G. Xanthopoulou, V.A. Novikov, Yu.A. Knysh, A.P. Amosov // Eurasian Chemico-Technological Journal, 2015. –Vol. 17. No. 1. – P.17-31.

Публикации в других изданиях

5. Новиков В.А. Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов/ Новиков В.А., Фирсова И.А.// Научно-практический журнал «Современные материалы, техника и технологии», 2017. – №6(14). – С. 93-100.

6. Новиков В.А. Влияние природы восстановителя в реакциях растворного синтеза горением на параметры процесса горения и физико-химические свойства получаемых продуктов/ Новиков В.А., Фирсова И.А., Никулина А.Д. // Научно-практический журнал «Современные материалы, техника и технологии», 2018. – №3(18). – С. 35-42.

7. Xanthopoulou, G.G. Catalysts produced by solution combustion synthesis for low temperature CO oxidation/ G.G. Xanthopoulou, V.A. Novikov, Yu.A. Knysh, A.P. Amosov / /XIII. International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, October 12 – 15, 2015, Antalya - Turkey

8. Xanthopoulou, G.G. Single step preparation of Cu-Cr-O and Ni-Cr-O nanocatalysts for CO oxidation by solution combustion synthesis/ G.G. Xanthopoulou, V.A. Novikov, Yu.A. Knysh, A.P. Amosov / / XIV. International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, September 25 – 28, 2017, Tbilisi - Georgia, p. 296-299

9. Новиков В.А. Разработка математической модели получения нанопорошков на основе соединений Cu-Cr-O, в том числе содержащих в своем составе шпинели CuCr_2O_4 и CuCrO_2 , методом растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Р)./ Амосов Е.А., Новиков В.А., Жадяев А.А. // Сборник тезисов 17-й Международной молодежной научно-практической конференции «Моделирование. фундаментальные исследования, теория, методы и средства» 26-27 сентября 2017 года, Новочеркасск

10. Новиков В.А. Растворный СВС, как способ синтеза наноразмерных катализаторов для окисления монооксида углерода/ Новиков В.А., Жадяев А.А., Романова Е.В.// Сборник научных статей «Материалы Международной научно-практической конференции «Новые решения в области упрочняющих технологий: взгляд молодых специалистов», 22-23 декабря 2016 года, 2016, Курск. с. 174-178

11. Новиков В.А. Одностадийный синтез методом растворного СВС наноразмерных порошков состава Cu-Cr-O и Ni-Cr-O и исследование их каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода/ Новиков В.А., Жадяев А.А., Романова Е.В., Фирсова И.А.// Сборник материалов XV Всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова. 22-24 ноября 2017 г., Черноголовка. с.99-100

12. Новиков В.А. Получение методом растворного синтеза сжиганием катализаторов для очистки выхлопных газов газотурбинных энергетических установок/ Новиков В.А., Романова Е.В.// Сборник материалов LIX Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 5-8 сентября 2017 г., Тольятти, с.80-81

13. Новиков В.А. Растворный синтез сжиганием наноразмерных порошков оксидов состава Cu-Cr-O/ Новиков В.А., Жадяев А.А.// Сборник материалов LIX Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 5-8 сентября 2017 г., Тольятти, с.167-168

14. Новиков В.А. Получение растворным синтезом сжигания наноразмерных катализаторов для окисления монооксида углерода/ Новиков В.А., Лавров В.А. // Сборник научных трудов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» ВТСНТ – 2015. Томск. с. 232-234

15. Новиков В.А. Получение каталитически активных наноматериалов состава Cu-Cr-O методом растворного СВС / Новиков В.А., Комзолов А.В.// Сборник научных трудов V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» ВТСНТ – 2016. Томск. с. 109-110

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета
Д 212.217.01 ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет» (протокол № 2 от 24 января 2020 г.)

Заказ № _____ Формат 60x841 /16. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе. ФГБОУ ВО «Самарский
государственный технический университет». Отдел типографии
и оперативной полиграфии. 443100, г. Самара,
ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус.