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

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

На правах рукописи

Bound

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"

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор А.П. Амосов

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение
1 Литературный обзор
1.1 Наноструктурные катализаторы окисления СО
1.1.1 Нанокатализаторы на основе благородных металлов
1.1.2 Нанокатализаторы на основе оксидов неблагородных металлов 20
1.2 Методы получения катализаторов для окисления СО30
1.2.1 Метод гетерогенного нанесения с осаждением
1.2.2 Метод осаждения с использованием поверхностно-активного
вещества
1.2.3 Метод концентрационного скачка
1.2.4 Метод осаждения со старением
1.2.5 Метод пропитки и метод поверхностной пропитки
1.2.6 Химическое осаждение из паровой фазы
1.2.7 Золь-гель метод
1.2.8 Синтез в процессе горения
1.2.8.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
(CBC)35
1.2.8.2 Метод растворного СВС
1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)
катализаторов42
1.3.1 Классический СВС катализаторов
1.3.2 Растворный СВС катализаторов
1.3.3 Хромиты меди и никеля. Синтез хромита меди методом
растворного СВС
1.4 Выводы
2 Материалы, методы исследования и методики проведения синтеза 60
2.1 Выбор систем для изучения возможности синтеза хромита меди и
хромита никеля методом растворного СВС60

2.2 Характеристики исходных материалов, используемых при синтезе
порошков хромита меди и хромита никеля
2.3 Методика проведения синтеза и измерения максимальных температур
горения
2.4 Методы исследования синтезированных продуктов 67
2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия
2.4.2 Исследование фазового состава
2.4.3 Оценка каталитической активности синтезированных продуктов. 68
2.4.4 Определение удельной площади поверхности синтезированных
продуктов
2.5 Выводы
3 Термодинамический анализ образования медно-хромовой и никель-
хромовой шпинелей в процессе растворного СВС71
3.1 Выбор условий проведения расчетов термодинамических
характеристик и состава равновесных продуктов растворного СВС медно-
хромовой, и никель-хромовой шпинелей
3.2 Расчет адиабатических температур реакций и равновесного состава
продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели77
3.3 Расчет адиабатических температур реакций и равновесного состава
продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели91
3.4 Выводы
4 Растворный СВС наноструктурных порошков медно-хромовой шпинели105
4.1 Влияние соотношения горючее/окислитель на параметры растворного
СВС медно-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза
4.1.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения 106
4.1.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
4.1.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза 112
4.1.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза
114
4.1.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза 115

4.2 Влияние соотношения нитратов меди и хрома на параметры
растворного СВС медно-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза117
4.2.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения 118
4.2.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
4.2.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза 123
4.2.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза
4.2.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза 126
4.3 Влияние кислотности реакционного раствора на параметры
растворного СВС медно-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза129
4.3.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения 129
4.3.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
4.3.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза 133
4.3.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза
4.3.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза 136
4.4 Влияние температуры прокалки после синтеза на свойства продуктов
растворного СВС
4.4.1 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
4.4.2 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза 140
4.4.3 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза
4.4.4 Определение каталитической активности продуктов синтеза 143
4.5 Влияние времени прокалки после синтеза на свойства продуктов
растворного СВС
4.5.1 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
4.5.2 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза 147
4.5.3 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза
4.5.4 Определение каталитической активности продуктов синтеза 150

4.6 Выводы
5 Растворный СВС наноструктурных порошков никель-хромовой шпинели
5.1 Влияние содержания горючего в исходном реакционном растворе на
параметры процесса растворного СВС и физико-химические свойства
продуктов синтеза
5.1.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения 156
5.1.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
5.1.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза 161
5.1.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза
5.1.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза 164
5.2 Влияние относительного содержания нитратов никеля и хрома на
параметры процесса растворного СВС и свойства продуктов синтеза 165
5.2.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения 166
5.2.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
5.2.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза 171
5.2.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза
5.2.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза 175
5.3 Влияние кислотности исходного реакционного раствора на параметры
растворного СВС и свойства продуктов синтеза
5.3.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения 177
5.3.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза
5.3.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза 181
5.3.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза
5.3.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза 184
5.4 Выводы
Общие выволы

Список использованной литературы	190
Приложения	217

#### **ВВЕДЕНИЕ**

#### 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 многокомпоненные 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 OT 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, 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°С) приводящими к сильному спеканию продуктов горения, что затрудняет его использование для получения наноструктурных катализаторов с высокой удельной площадью поверхностью.

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, удается существенно снизить температуру во фронте горения (570-1200°C), 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 окислительновосстановительных 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.

# Структура диссертации

Материал диссертации изложен в 5 главах.

В первой главе приводится обзор литературных данных по существующим наноструктурным катализаторам окисления монооксида углерода, состоящих из благородных и неблагородных металлов и их оксидов, их свойствам и методам получения, с подробным описанием метода классического СВС и метода растворного СВС (СВС-Р).

Во второй главе приведен выбор реагентов и их соотношений для реакций синтеза оксидов меди, никеля и хрома применительно к процессу растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей. Представлены используемые методы исследования закономерностей и параметров горения, а также свойств полученных продуктов синтеза.

В третьей главе представлены 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. Дана оценка возможности прохождения реакций в режиме горения и определены оптимальные расчетные условия для проведения растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей.

Четвертая глава посвящена экспериментальному изучению процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели, при различных условиях приготовления исходных реакционных растворов: изменение содержания горючего (мочевины); изменение соотношения нитратов меди и хрома; изменение показателя кислотности. Приведены данные по влиянию этих условий на параметры горения и физико-химические свойства продуктов синтеза. Изучено влияние времени и температуры прокалки продуктов растворного СВС на процесс формирования в них шпинельных оксидов. Проведены исследования по изучению каталитической активности полученных продуктов синтеза в реакции окисления монооксида углерода.

Пятая глава посвящена экспериментальному изучению процесса растворного СВС никель-хромовой шпинели, при различных условиях приготовления исходных реакционных растворов: изменение содержания горючего (мочевины); изменение соотношения нитратов никеля и хрома; изменение показателя кислотности. Приведены данные по влиянию этих условий на параметры горения и физико-химические свойства продуктов синтеза. Проведены исследования по изучению каталитической активности полученных продуктов синтеза в реакции окисления монооксида углерода.

В заключении сделаны общие выводы по выполненной работе.

# 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 меднохромовой 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 меднохромовой и никель-хромовой шпинелей, полученных методом растворного СВС на их каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода.

#### Практическая значимость

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 никельхромовой 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 бакалавров И магистров направлениям 22.03.01 22.04.01 ПО И Материаловедение и технологии материалов на кафедре «Металловеденеие, порошковая металлургия, наноматериалы» в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», а также при подготовке студентов по направлению 24.05.02 – Проектирование авиационных и двигателей (инновационные ракетных технологии ракетном двигателестроении) на кафедре «Теория двигателей летательных аппаратов» в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

# 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  $\phi$ =1,2.

- 2. Повышение кислотности исходного реакционного раствора (за счет добавления азотной кислоты HNO<sub>3</sub>) 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°C) и могут быть рекомендованы к применению на транспорте и в промышленности.

# 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.

# Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации были представлены на следующих научных конференциях: XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 12-15°Ctober 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 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 CBC.
- 5. Участие в исследовании структур, составов и каталитических свойств синтезированных материалов.
- 6. Участие в написании научных статей и подготовке докладов на научных конференциях.

Автор благодарность заведующему кафедрой выражает «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы», доктору физико-математических наук, профессору Амосову Александру Петровичу (Самарский государственный технический университет) научное руководство работой; доктору химических наук, профессору Ксандопуло Галине Георгиевне (Institute of Nanoscience and Nanotechnologies, NCSR) "Demokritos", Athens, Greece и Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева) за научное консультирование; профессору Кнышу Юрию Алексеевичу технических наук, (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева) за привлечение к решению задачи окисления монооксида углерода на СВС-катализаторах, и поддержку при проведении исследований. Магистрантам СамГТУ Жадяеву А.А., Моисееву Н.В. и Романовой Е.В., за помощь в проведение экспериментов и расчетов.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

# 1.1 Наноструктурные катализаторы окисления СО

# 1.1.1 Нанокатализаторы на основе благородных металлов

Катализаторы для процесса окисления СО на основе благородных металлов широко применяются в различных отраслях промышленности. характеризуются Данные катализаторы высокой каталитической активностью и стабильностью, возможностью использования на различных носителях, широким диапазоном рабочих температур, простотой получения, воздействию устойчивостью К химическому окружающей возможностью многократного использования после проведения процесса регенерации и активации.

#### $Pd/CeO_2$

Получение наноразмерных катализаторов состава  $Pd/CeO_2$ , с использованием метода химического соосаждения, с варьированием в широком диапазоне температур реакционного раствора и температур прокаливания, рассмотрено в работе [1]. Было обнаружено, что синтез и последующее прокаливание при температуре  $450^{\circ}$ С приводит к образованию в катализаторе двух основных типов компонентов: наночастиц PdO и твердого раствора  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-1}$ . Каталитическая активность при низких температурах ( $<100^{\circ}$ C) определялась комбинацией структур поверхности палладия  $PdO_x/Pd$ —О—Се и ионов палладия  $Pd^{2+}$  в  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-1}$  в объеме катализатора. Наилучший результат (100% конверсия CO в  $CO_2$ ) был получен при температуре  $80^{\circ}$ С на катализаторах  $Pd/CeO_2$ , прокаленных при температуре  $600^{\circ}$ С.

Sn-модифицированный катализатор Pt/SiO<sub>2</sub>

В работе [2] было исследовано низкотемпературное окисление монооксида углерода (CO) на нанокатализаторах состава Sn-Pt/SiO<sub>2</sub>, с различными отношениями Sn/Pt при различном парциальном давлении

реакционного газа. Нанесенные на SiO<sub>2</sub> частицы Рt были модифицированы органическим оловом с образованием многослойных металлоорганических Образовавшийся МОК комплексов (MOK). разлагался как В восстановительной, так и в окислительной атмосфере. Отмечено, что введение олова в платиносодержащий катализатор сильно увеличивает его активность в реакции окисления СО. Результаты исследований показали, что за высокую каталитическую активность отвечают высоко мобильные Sn-Pt локальные ансамбли, в то время как формирование относительно стабильных поверхностных соединений типа SnO<sub>x</sub> приводит к дезактивации катализатора [2].

### Ag-Cu

Для катализатора  $Cu_2Ag_2O_3$  (сложного оксида меди и серебра) полученного методом химического осаждения была проведена оценка каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода при температуре окружающей среды [3]. Катализатор  $Cu_2Ag_2O_3$  продемонстрировал высокую каталитическую активность (конверсия 80% при температуре  $25^{\circ}C$ ). В работе также была получена зависимость влияния активности данного катализатора от времени нахождения в газовом потоке. Катализатор с наилучшими показателями окисления монооксида углерода был получен при выдержке в течение 4 часов [3].

Au

Золото проявляет уникальные каталитические свойства (каталитическая активность при температуре 25°С и ниже) только в случае осаждения его в виде наночастиц (размер <5 нм) на носители из оксидов различных переходных металлов [4-6] и лантаноидов [7]. Такие катализаторы проявляют высокую активность при низких температурах и стабильность даже при наличии паров воды в реакционной среде.

Экспериментальные и теоретические исследования каталитических свойств наночастиц Au на оксидных носителях, позволили доказать, что размер наночастиц Au [8-11], их структурная плавкость [12-14], межатомное

взаимодействие со вспомогательными материалами [15, 16], и наличие взаимодействия наночастицы Аи-поверхность носителя [17, 18] являются факторами, которые влияют на каталитические свойства нанесенных наноразмерных частиц Аи. Наиболее активные нанесенные катализаторы были получены путем осаждения наноразмерного золота на гидрооксиды переходных металлов  $Be(OH)_2$  и  $Mg(OH)_2$ оксиды которых также используются в качестве катализаторов. Авторами в работе [19] были исследованы носители из сложных оксидов, таких как  $ZnFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ , MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Данные катализаторы изучены достаточно хорошо, но по разным они нашли широкого Носители причинам не применения. активированного угля (АУ) редко используются в качестве подложки для осаждения золота, несмотря на их преимущества по сравнению с носителями на основе оксидов металлов, такими как: высокая удельная площадь поверхности (до 3000 м<sup>2</sup> /г), высокая стабильность в средах с высоким и низким рН [20], простота в регенерации нанесенного металла путем сжигания катализатора.

Среди нанесенных катализаторов, катализаторы  $Au/\alpha$ – $Fe_2O_3$ ,  $Au/Co_3O_4$  и Au/NiO проявляют наиболее высокую каталитическую активность в реакции окисления CO, которая обусловлена комбинированием каталитических свойств золота и материала носителя. В реакции окисления CO, данные катализаторы активны даже при температуре -70°C [21].

Содержащий наноразмерное золото катализатор  $Au/\delta-Al_2O_3$  полученный методом осаждения обладает 95% степенью конверсии CO при температуре 0°C [22]. Золотосодержащие наноразмерные катализаторы полученные методом гетерогенного нанесения с осаждением обладают показателями 100% степень конверсии CO в  $CO_2$  при следующих температурах:  $Au/FeO_x/Al_2O_3$  при -50°C,  $Au/Fe_2O_3$  при -22°C,  $Au/Al_2O_3$  при +15°C [23]. Содержащий наноразмерное золото катализатор  $Au/La_2O_3/Fe_2O_3$  полученный методом соосаждения  $La_2O_3$  на подложку из  $Fe_2O_3$  и

последующим нанесением золота методом осаждения проявил 90% конверсию СО при температуре 28,9°C [24].

Таким образом, в настоящее время получены высоко активные нанокатализаторы окисления СО на основе благородных металлов, однако растущие цены на благородные металлы, рост спроса, небольшой срок эксплуатации таких катализаторов препятствует их широкомасштабному использованию и поэтому проводится большое количество исследований по получению высоко активных нанокатализаторов на основе неблагородных металлов, для процесса окисления СО.

# 1.1.2 Нанокатализаторы на основе оксидов неблагородных металлов $Co_3O_4$

Оксид кобальта ( $Co_3O_4$ ) очень привлекателен для получения катализаторов окисления из-за присутствия подвижного кислорода в  $Co_3O_4$  [25]. Высокая каталитическая активность  $Co_3O_4$  в реакции окисления  $CO_5$  обусловлена низкой энтальпией образования газообразного кислорода. Из-за этого свойства  $Co_3O_4$  является широко изученным катализатором окисления  $CO_5$  [31]. Он также является одним из наиболее активных катализаторов окисления монооксида углерода [32, 33], но в случае присутствия паров воды в реакционном газе активность  $Co_3O_4$  сильно снижается, вплоть до полной дезактивации катализатора. В сухих условиях катализатор  $Co_3O_4$  (состоящий из наноразмерных частиц, полученных осаждением из раствора нитрата кобальта) является активным катализатором для окисления  $CO_5$  даже при температуре -54 °C [34, 35].

В работе [36] нанопорошки  $Co_3O_4$  проявили 100% конверсию CO в  $CO_2$  при температуре -77°C, при наличии в реакционном газе паров воды. В тех же условиях нанокристаллические катализаторы  $Co_3O_4$  полученные методом химического осаждения в растворе и реакции в твердой фазе проявили 50% степень конверсии CO при температуре -92°C [37]. Нанесенный методом пропитки на подложку из оксида алюминия

катализатор  $Co_3O_4$  проявил 50% степень конверсии CO при температуре - 63°C [38].

Fe-Co-O

Существует много методов получения наноразмерного смешанного оксида Fe-Co, такие как механическое измельчение [39, 40], водномаслянные микроэмульсии [41, 42], кислородное барботирование, совместное осаждение с использованием нагрева в микроволновой печи [43], гидротермальные методы [44], золь-гель метод [45] совместное осаждение в водном растворе [46], механохимический метод [40].

В работах [47, 48] исследовано низкотемпературное окисление СО над наноразмерными шпинельными Fe-Co катализаторами, полученными совместным осаждением в водных растворах с различными молярными соотношениями Co/Fe. Все катализаторы Fe/Co, содержащие в своем составе кобальт проявили высокую степень конверсии (85% конверсии СО при температуре 150°С). Наилучший результат у катализатора с соотношением Fe/Co=1/1 (100% конверсии СО, при температуре 110°С). Результаты исследования показали, что добавление Со к оксиду железа даже в небольшом количестве приводит к росту конверсии СО при низких температурах.

 $Fe_2O_3/Ag$ 

Среди оксидов переходных металлов, в качестве катализаторов и их носителей в реакции окисления СО, наиболее широко используются оксиды железа и сложные оксиды на их основе [47]. Кроме того, было обнаружено, что введение металлического серебра в качестве промотора в катализаторы на основе систем оксидов переходных металлов, сильно повышает активность данных катализаторов в реакции окисления СО [49-51]. Авторами в работе [52] были изучены каталитические свойства наноразмерных катализаторов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag полученных методом пропитки. Наилучшие результаты по каталитической активности (100% конверсия СО при температуре 200°С) были получены на катализаторе 20% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag.

*Mn-Ce-Me-O* 

Для катализаторов  $Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  и  $Me/Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  ,(Me=Cu, Ag) полученных методом осаждения была изучена каталитическая активность в процессе окисления монооксида углерода [53]. 100% степень конверсии CO была достигнута: на катализаторе  $CeO_2$  – при температуре 210°C, на  $MnO_x$  – при 120°C, на  $Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  – при 92°C, на  $Cu/Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  – при 77°C, на  $Ag/Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_2$  – при 85°C [53].

 $CeO_2$ - $Al_2O_3$ 

Наноразмерные катализаторы состоящие из смешанных оксидов на основе оксида церия, полученные методом соосаждения, были изучены в реакции каталитического окисления монооксида углерода в работах [54-59]. Вышеуказанные катализаторы проявили следующую активность: катализатор  $CeO_2$ - $MnO_x - 100\%$  конверсия CO при температуре  $100^{\circ}$ C, катализатор  $CeO_2$ - $Al_2O_3 - 100\%$  конверсия CO при температуре  $160^{\circ}$ C, катализатор  $CeO_2$ - $CeO_3$ -C

CuO

Известно, что оксид меди [60-62] и нанесенный оксид меди [63-70] высокоактивными катализаторами ДЛЯ окисления CO являются повышенных температурах (>200°C). В работе [71] методом осаждения был получен катализатор из оксида меди, на котором впервые было достигнуто окисление монооксида углерода при комнатной температуре. Кроме этого смешанные шпинельные оксиды, такие как CuMnO<sub>4</sub> [72] и CuO-ZnO [73-75], также являются активными катализаторами окисления СО при комнатной температуре. Ниже представлены примеров несколько активных нанокатализаторов на основе нанесенных оксидов меди.

CuO/MeO-SiO<sub>2</sub>

Добавление оксидов  $CeO_2$ ,  $MnO_2$  и  $Fe_2O_3$  в катализатор  $CuO/SiO_2$  в качестве промоторов оказало влияние на их каталитическую активность в реакции окисления CO [76]. Исследование показало, что добавка  $CeO_2$  приводит к наиболее сильному эффекту промотирования, и катализатор

 $CuO/CeO_2$ — $SiO_2$  полностью окисляет CO до  $CO_2$  при температуре  $150^{\circ}C$ , что на  $120^{\circ}C$  ниже, чем у катализатора  $CuO/SiO_2$ . Установлено, что добавление  $CeO_2$  приводит к образованию большего количества кристаллических дефектов структуры на поверхности катализатора. Ряд активности промотирующих оксидных добавок имеет вид  $CeO_2$ > $MnO_2$ > $Fe_2O_3$ . Анализ результатов показал, что наличие дефектов структуры на поверхности катализатора оказывает большое влияние на процесс окисления CO [76].

#### Cu-Mn-O

Шпинельные гопкалитовые катализаторы (сложный оксид марганца и меди (СиМп<sub>2</sub>О<sub>4</sub>) со структурой шпинели) проявляют низкую активность при температуре окружающей среды при наличии в реакционном газе паров воды, а с течением времени полностью дезактивируются [77, 78]. Из-за сложности методов приготовления гопкалита, продолжается поиск новых методов получения активного гопкалита. Катализаторы оксида меди и марганца, полученные совместным осаждением, были рассмотрены в работах [79, 80]. Изучено, что на активность получаемого гопкалита влияют две характеристики: показатель удельной площади поверхности и фазовый состав. Высокая каталитическая активность наблюдается у материалов, которые обладают высокой удельной площадью поверхности и аморфной структурой. В работе [81] на катализаторе из гопкалита при постоянной температуре нагрева катализатора равной 27°С, степень превращения СО в СО<sub>2</sub> составила 60%.

#### Cu-Fe-O

Серия композиционных оксидных катализаторов  $CuO-Fe_2O_3$  с различным содержанием CuO была получена в работе [82] методом агрегации наночастиц с использованием поверхностно-активного вещества. Наилучшие результаты были получены на катализаторе 50% CuO-50%  $Fe_2O_3$ , обладающего аморфной структурой и имеющего высокую удельную площадь поверхности (299  $M^2/\Gamma$ ), показатель каталитической активности — 100% конверсия CO в  $CO_2$  при температуре  $110^{\circ}C$ .

#### Cu-Zn-O

Авторами в работе [83] была изучена активность в реакции окисления монооксида углерода катализаторов, состоящих из смеси наноразмерных порошков оксидов меди и цинка, полученных методом совместного осаждения с изучением влияния скорости осаждения на каталитическую активность. Показано, что время выдержки катализатора в реакционном осаждения играет растворе процессе важную роль контроле каталитической активности (активность катализатора полученного без выдержки – 20% конверсия СО при температуре 20°C, активность катализатора полученного с выдержкой в реакционном растворе в течение 165 минут – 52% конверсия CO при температуре 20°C). Причины высокой каталитической активности для катализаторов CuO/ZnO остались не изученными, но предполагается, что формирование высокодисперсных частиц CuO и ZnO и их твердых растворов, образующихся в процессе контролируемого осаждения и старения, являются главными факторами, влияющими на каталитическую активность для данного типа катализаторов.

#### Cu-Zn-Ce-O

Полученный методом совместного осаждения медно-цинковый оксидный катализатор был исследован в качестве катализатора в работе [84]. Показано, что катализатор CuO-ZnO, содержащий 60% CuO и 40% ZnO, активен в реакции окисления СО при температуре окружающей среды, однако активность может быть значительно улучшена путем увеличения времени выдержки осаждаемого катализатора в исходном реакционном растворе. Альтернативным путем увеличения активности катализатора является добавлением  $CeO_2$  во время осаждения, без использования выдержки осадка. Скорость восстанавливаемости и восприимчивость к изменению степени окисления оксида меди имеют решающее значение для CeO<sub>2</sub> Добавление стабильность активности катализатора. повышает катализатора в случае длительного времени использования, а также в случае повышенной температуры реакционной среды. Основными факторами,

определяющими важные характеристики катализаторов, являются: степень морфология поверхности, диспергирования оксида меди поверхности носителя, окислительно-восстановительные свойства оксида меди и его способность к образованию фазы частично восстановленного оксида меди. Наилучший результат в реакции окисления СО получен на катализаторах 60%CuO-40% ZnO (после выдержки в реакционном растворе) и 40% CuO-40% ZnO-20% CeO<sub>2</sub> – 100% конверсия CO при температуре 25°C [84].

#### Cu-Ce-O

Системы металл-оксид церия из-за высокой степени адсорбции кислорода и быстрой восстанавливаемости оксида церия обладают высокой каталитической активностью. Катализаторы системы CuO/CeO<sub>2</sub> полученные пропитки, осаждения и совместного осаждения, являются перспективными катализаторами в реакции окисления СО за счет высокой удельной каталитической активности, которая на несколько порядков выше, чем у обычных катализаторов на основе меди, и которая сравнима или в некоторых случаях даже превосходит активность катализаторов на основе Рt [64, 65, 85-87]. В работе [88] наноразмерные катализаторы CuO/CeO<sub>2</sub> полученные золь-гель методом показали более высокую каталитическую активность (100% конверсия СО при температуре 90°С), чем промышленные катализаторы  $CuO/CeO_2$  (100% конверсия CO при температуре 260°C). Разница была обнаружена по следующим характеристикам: размеры – 10 нм и 46 нм соответственно, морфология – катализаторы полученные золь-гель методом обладали более высокой дисперсностью, площадь поверхности – 4  $m^2/\Gamma$  и 42  $m^2/\Gamma$  соответственно. Эти характеристики влияли на степень дисперсии частиц оксида меди CuO в катализаторах, что объясняло разницу в их каталитической активности. Композиционные катализаторы Cu-Ce-O привлекают особое внимание исследователей [67, 89-93]. Однако катализатор  $Ce_{20}Cu_5O_x$  продемонстрировал низкую каталитическую активность в реакции окисления СО и проявил 100% конверсию СО в CO<sub>2</sub> при температуре 110°C.

#### Cu-Ni-Ce-O

Для изучения влияния катионов никеля Ni<sup>2+</sup>, которые могут быть внедрены в кубическую решетку оксида церия, с целью формирования твердого раствора и увеличения содержания катионов Ce<sup>3+</sup> вместо Ce<sup>4+</sup>, и как следствие роста накопленных и хранящихся свободных молекул кислорода, был состава  $Ce_{20}Cu_5Ni_vO_r$ получен ряд катализаторов ДЛЯ низкотемпературного окисления СО [94]. Катализаторы  $Ce_{20}Cu_5Ni_{\nu}O_x$  с различным содержанием никеля получали методом обратного соосаждения. С увеличением содержания никеля каталитическая активность растет и достигает максимума, при соотношении Cu/Ni в атомных массах 5/0,4. При дальнейшем увеличении содержания никеля каталитическая активность снижается. Шпинельный катализатор  $Ce_{20}Cu_5Ni_{0.4}O_x$  показал самую высокую каталитическую активность (100% конверсия СО при температуре 90°С), которая обусловлена тем, что промотор – NiO приводит к повышению содержания количества ионов  $Cu^+$  в катализаторе, что приводило к образованию твердых растворов Cu-O-Ce и Ni-O-Ce.

#### Cu-Ce-Ti-O

Авторами работы [95] была изучена серия катализаторов состава  $CuO/Ce_{1-x}Ti_xO_2$ полученых методом совместного осаждения c активного вещества. Установлено, использованием поверхностно использование поверхностно активного вещества и легирование титаном материала носителя ( $CeO_2$ ) приводит к росту удельной площади поверхности и уменьшению размера частиц СеО2. В результате активные атомы Си обладают более высокой степенью дисперсии на шпинельном носителе  $Ce_{1-x}Ti_xO_2$ , чем на  $CeO_2$ . Сильное взаимодействие между диспергированными атомами Cu и шпинельным носителем  $Ce_{1-x}Ti_xO_2$  повышает в катализаторах показатели окислительной активности и термической стабильности. Для  $CuO/Ce_{1-x}Ti_xO_2$ серии катализаторов состава лучший результат каталитической активности был получен на катализаторе CuO/Ce<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> –

100% степень превращения CO в  $CO_2$  была достигнута при температуре  $80^{\circ}C$  [95].

Ni-O

Наноструктурные катализаторы на основе NiO проявляют высокую каталитическую активность при температуре ниже 25°C [96]. Авторами [97] была изучена каталитическая активность при температуре 30°C нанесенных наноразмерных (1 нм) катализаторов NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полученных методом осаждения атомного слоя. Показано, что нанокатализаторы NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают высокой каталитической активностью (100% конверсия СО в СО2) и высокой стабильностью (сохранение высокой каталитической активности в течение 720 минут) [97]. Катализаторы NiO легированные оксидом церия  $CeO_2$  проявляют высокую каталитическую активность сравнимую с активностью катализаторов состоящих из благородных металлов в реакции селективного окисления СО [98-99]. На активность катализаторов NiO значительное влияние оказывает наличие на поверхности катализатора высокодисперсных частиц NiO [100]. Катализатор NiO/CeO<sub>2</sub> использованный для очистки выхлопных газов от вредных примесей – NO и CO, проявил высокую каталитическую активность (100% конверсия NO и CO) при температуре 210°С [101]. Среди катализаторов  $MO_x$ -CeO<sub>2</sub> (M = Cu, Mn, Fe, Со, Ni) окисления метана, катализатор NiO-CeO<sub>2</sub> показал более высокую устойчивость и стабильность, по сравнению с другими катализаторами из этой серии [102]. Также катализаторы NiO нанесенные на целлюлозу, являются активными катализаторами для процессов гидродехлорирования, парового риформинга углеводородов, разложения N<sub>2</sub>O и окисления CO [103].

Ni-Cr-O

Хромит никеля  $NiCr_2O_4$  является перспективным катализатором для ряда промышленных процессов таких как: гидрирование бензола [104], дегидрирование циклогексанолов, восстановление альдегидов, дегидрирование пропана [106], очистке сточных вод от тяжелых металлов [107] и др. [108]. Используется в качестве чувствительного материала в

газовых датчиках на NO<sub>x</sub> [105]. Наличие высокой удельной площади поверхности является важной характеристикой катализатора в связи с чем, актуальной задачей является синтез наноразмерных частиц хромита никеля. В работе [109] изучено влияние температуры отжига на размер частиц наноразмерного хромита никеля NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Авторами [110] изучены факторы, влияющие на структурные превращения в кристаллической решетке хромита никеля и их влияние на ферромагнитные свойства NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. На основании полученных данных по температурам и механизмам фазовых переходов в кристаллических решетках хромита никеля NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и хромита меди CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> авторами работы [111] был сделан вывод о схожести их физико-химических свойств. В связи с этим представляет интерес изучение каталитических свойств хромита никеля NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в каталитических процессах, где в качестве катализатора применяется хромит меди CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, в том числе, в процессе каталитического окисления монооксида углерода – CO.

#### Cu-Cr-O

Хромит меди является единственным катализатором не содержащем в своем составе драгоценных металлов, который обладает каталитической активностью, сравнимой с активностью катализаторов из благородных металлов [112]. Изучены следующие свойства хромита меди как катализатора окисления монооксида углерода: каталитическая активность и тестирование стабильность [113,114], постулирующие [115],на механизмы характеристики катализатора [116], оценка активных центров [117], кинетика реакции на катализаторе [118], условия деактивации [119]. Обнаружено, что активность катализатора CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в реакции окисления монооксида углерода выше, чем у катализатора CuO [116]. Хромит меди является наиболее перспективным катализатором для окисления СО [120-122]. В реакции каталитического окисления СО, среди ряда перспективных катализаторов, не содержащих в своем составе благородных металлов, хромит меди является наиболее катализатором активным В ряду активности: CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>MnO>NiO>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [121]. Авторы [123] сравнили хромит меди с другими шпинельными катализаторами и упорядочили их в активности:  $CuCr_2O_4>CuCo_3O_5>Co_3MnO_6>CuMnO_3$ . порядке убывающей Конвертеры на основе оксидов Си-Сг, превосходят по показателям эффективности работы устройства на основе драгоценных металлов для очистки воздуха от СО [124]. В работах [40, 63] исследовано окисление СО на Mg- и Al-замещенных CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> шпинельных катализаторах, при атмосферном давлении в температурном интервале 100-450°C и обнаружена лучшая каталитическая активность, чем у незамещенного катализатора CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Активность катализаторов CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> заметно выше активности отдельных оксидов меди и хрома; полное окисление СО на катализаторе  $CuCr_2O_4$  было достигнуто при температуре 157°C, что указывает на наличие синергетического эффекта между медью и хромом в смешанных оксидах. В работе [119] авторами получен нанесенный на активированный уголь меднохромовый катализатор, обладающий высокой каталитической активностью при температуре 65°C). Исследованы (100%) конверсия деактивации катализатора  $CuCr_2O_4$  [125], а в работе [126] отмечено сильное воздействие  $SO_2$ дезактивирующее на хромит Повышение меди. устойчивости хромита меди к каталитическим ядам может быть достигнуто путем ввода небольшого количества благородных металлов в состав катализатора [127]. Автомобильная компания General Motors использовала до 1974 года, на выпускаемых автомобилях катализаторы из хромита меди, за счет их низкой стоимости, но в дальнейшем была обнаружена низкая устойчивость данных катализаторов к свинцу и сере содержащимся в автомобильном топливе, в связи с чем компания отказалась от хромита меди [128, 129]. Внедрение современных технологий в очистке автомобильного топлива от вредных примесей (в том числе серы и свинца), а также совершенствование способов получение хромита меди способствует росту вероятности применения катализатора хромита меди, в процессе очистки выхлопных газов автомобилей [130].

Таким образом, среди нанокатализаторов на основе недрагоценных металлов, наиболее эффективен хромит меди, и он обладает каталитической активностью в реакции окисления СО, сопоставимой с активностью катализаторов из драгоценных металлов. Существует много источников литературы посвященных изучению медно-хромовых катализаторов для окисления СО [131], включая катализаторы Сu-Cr-О полученные методом СВС [132, 133]. Катализатор, на основе хромита никеля, обладающий схожими свойствами с хромитом меди, также является перспективным катализатором окисления СО.

# 1.2 Методы получения катализаторов для окисления СО

Ниже представлены основные методы получения катализаторов процесса окисления CO.

# 1.2.1 Метод гетерогенного нанесения с осаждением

Этот метод заключается в осаждении из реакционного раствора каталитически активного вещества на пористый носитель. Метод базируется на постепенном выделении осадителя при разложении веществ находящихся непосредственно В реакционном растворе, содержащем осаждаемый компонент. Для достижения равномерного нанесения катализатора на поверхность носителя, осаждение производят при переменном рН. Для этого раствор одного из компонентов системы постепенно добавляется к раствору другого компонента системы. Осажденное вещество, получаемое при таких условиях, является смесью осадков разного химического состава. Для достижения равномерного химического состава производят высокотемпературный отжиг. Данный метод позволяет в широких пределах варьировать размер осаждаемых частиц и степень нанесения осаждаемого вещества, как на внутреннюю, так и на внешнюю поверхность носителя [134]. Примером катализатора окисления СО, полученного данным методом, является катализатор  $Au/FeO_x/Al_2O_3$  (100% конверсия CO при температуре 50°C) [135].

Недостатками данного метода являются значительный расход реактивов, большое количество сточных вод и большие временные затраты на проведение работ.

# 1.2.2 Метод осаждения с использованием поверхностно-активного вещества

Метод заключается В осаждении активного компонента ИЗ реакционного раствора, в который добавляются поверхностно-активные вещества (ПАВ), роль которых заключается в предотвращении агломерации дисперсных частиц. В качестве ПАВ применяют поливиниловый спирт, этилендиамин, триэтаноламин, карбокисметилцеллюлозу. Полученный после осаждения осадок высушивают и подвергают отжигу на воздухе и воздействию химических реагентов для удаления ПАВ из конечного продукта [136]. Данный метод широко применяется для получения наноразмерных катализаторов. Примером таких катализаторов служить:  $CuO/Fe_2O_3$  (100% конверсия CO при температуре 110°C), CuO/Ce<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (100% конверсия СО при температуре 80°C), Ni/CuO/CeO<sub>2</sub> (100% конверсия СО при температуре 90°С) [82, 94, 95].

Недостатками данного метода являются дороговизна применяемого оборудования и материалов, и многостадийность процесса.

# 1.2.3 Метод концентрационного скачка

Метод позволяет получать катализаторы, состоящих из оксидов переходных металлов получаемых из комплексных соединений гидрооксидкарбоната данного металла полученного осаждением ацетата металла с карбонатом натрия в этиленгликоле. Полученный в результате эксперимента осадок гидрооксидкарбоната металла подвергают высокотемпературному отжигу, что приводит к образованию требуемого

продукта. Данный метод позволяет получать наноструктурированные материалы со стержнеобразной формой [36]. Полученные данным методом катализаторы окисления СО (например,  $Co_3O_4$ ) обладают активностью даже при температуре ниже  $0^{\circ}$ C [36].

Недостатками данного метода являются дороговизна применяемого оборудования и материалов и многостадийность процесса.

# 1.2.4 Метод осаждения со старением

Данный метод применяется для осадков и гелей (золей), которые после процесса осаждения обладают большой избыточной энергией и потому нестабильны. Стадия старения в приготовлении катализаторов имеет большое значение, так как она определяет все характеристики материала полученного осаждением. Различают два типа старения: физическое – когда химический состав катализатора не меняется, и химическое – когда процесс старения происходит под слоем реакционного раствора, в этом случае кроме физического старения (размер кристаллов, изменение пористой структуры и другие параметры), происходят различные химические процессы, которые могут изменить химический состав осадка. Скорость и характер процесса старения зависит от природы реакционного раствора и осадка, а также от условий протекания старения (температура, рН раствора) [136]. Примером катализатора окисления СО, полученного данным методом, является катализатор СиО/ZnO (100% конверсия СО при температуре 25°C) [137].

Недостатками данного метода являются зависимость конечного продукта от многих параметров (проблема стабильности), многостадийность и длительность процесса.

# 1.2.5 Метод пропитки и метод поверхностной пропитки

Метод заключается в пропитке пористого носителя (гранулы, сотовые блоки) реакционным раствором, содержащим не активные компоненты катализатора, а его химические соединения, которые переходят в стадию

активного каталитического компонента после обработки. Для процесса пропитки чаще всего применяют соли активного компонента катализатора, анионы которых легко удаляются под действием высокой температуры. Для получения металлических катализаторов на носителях методом пропитки вначале получают оксиды данных металлов, которые затем восстанавливают в токе водорода до металла. Пропитка может осуществляться следующими способами: суспендированием носителя при избыточном содержании реакционного раствора, пропиткой по влагоемкости носителя, обрызгивание сухого носителя.

При получении катализатора состоящего из нерастворимых компонентов совмещают процесс пропитки с процессом осаждения. В этом случае каталитически активное вещество образуется непосредственно в порах носителя. В качестве материала для пропитки используют также суспензии. В случае поверхностной пропитки реакционный раствор заполняет только открытые поры на поверхности носителя.

Процесс пропитки состоит из следующих стадий: 1) удаление газов из пор носителя в разряженной газовой среде; 2) обработка носителя реакционным раствором; 3) выдержка 4) удаление излишков реакционного раствора; 4) термическая обработка.

Получение катализаторов методом пропитки обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами: простотой процесса, вредных более эффективным меньшим количеством отходов И активного компонента [134]. Примером использованием катализатора окисления СО, полученного данным методом, является катализатор  $Co_3O_4/Al_2O_3$  (50% конверсия CO при температуре -63°C) [38].

Недостатками данного метода являются многостадийность процесса и необходимость использования дорогостоящего оборудования [22].

#### 1.2.6 Химическое осаждение из паровой фазы

Метод осаждения из паровой фазы можно охарактеризовать как конденсацию парообразных компонентов на подложку с формированием твердого осадка. При химическом осаждении из паровой фазы химический состав пара и химический состав образующегося осадка сильно отличаются. Осаждаемое вещество транспортируется к подложке, где подвергается термическому воздействию, приводящему к его разложению, или вступает в химическую реакцию с другими веществами (которые вводятся в зону реакции) с образованием нелетучих продуктов которые осаждаются из газовой фазы. Скорость формирования осадка, его химический состав и физические свойства легко поддаются контролю [138]. Данным методом можно получать широкий спектр катализаторов различного химического состава. Примером катализатора окисления СО, полученного данным методом, является катализатор Аu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100% конверсия СО при температуре 20°C) [38].

Недостатком метода является необходимость использования дорогостоящего оборудования [139, 140].

#### 1.2.7 Золь-гель метод

Метод синтеза материалов, в том числе наноматериалов, включающий в себя стадию получение золя (коллоидный раствор частиц гидрооксидов образованный в процессе реакций гидролиза и поликонденсации), и последующий перевод его в гелеобразное состояние (коллоидная система, состоящая из жидкой высокодисперсной среды, заключенной в трехмерную сетку, которая образованна соединившимися между собой частицами дисперсной фазы). Полученный гель, в дальнейшем подвергается стадии удаления растворителя из готового геля (сушка) и прокалке.

Главную роль в золь-гель методе играет скорость сушки. В зависимости от выбранной скорости могут быть получены разнообразные продукты различающиеся по объемной плотности (криогели, ксерогели,

аэрогели и др.). Общими свойствами ЭТИХ продуктов являются: наноразмерность структуры, высокое значение удельной площади поверхности [141]. Золь-гель метод применяют для получения прекурсоров нанопорошков оксидов, тонких пленок, керамики. Примером катализатора окисления СО, полученного данным методом, является шпинельный катализатор Fe/Co (100% конверсия CO при температуре 110°C) [48].

Преимущества данного метода: простая технологическая схема синтеза, низкие энергозатраты, высокая степень чистоты продуктов синтеза. Недостатки: обязательная стадия прокалки высушенного геля [88].

# 1.2.8 Синтез в процессе горения

В 1967 году академиком А.Г. Мержановым и профессорами И.П. Боровинской и В.М. Шкиро при экспериментальном изучении закономерностей горения модельных составов безгазового горения на основе смесей порошков металлов и неметаллов был открыт прогрессивный метод синтеза тугоплавких неорганических соединений в режиме горения, который был назван методом СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) и получил развитие во многих странах [142-144]. Методом СВС можно провести простой энергосберегающий высокопроизводительный одностадийный синтез различных химических соединений, которые могут быть использованы в катализе.

# 1.2.8.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Данный метод основан на самоподдерживающейся экзотермической химической реакции взаимодействия исходных порошковых компонентов между собой или с газами, проходящей в режиме направленного горения [145-147]. В развитие СВС, как метода синтеза материалов, в России значительный вклад внесли такие ученые — основатели научных школ, как Юхвид В.И., Столин А.М., Рогачев А.С., Мукасьян А.С., Левашов Е.А., Максимов Ю.М., Зиатдинов М.Х., Евстигнеев В.В. и др. Исследования

проводятся на базе таких университетов и научных институтов как: ИСМАН, МИСиС, СамГТУ, ТНЦ РАН, АлтГТУ и др. В классическом СВС исходные компоненты используются в виде смеси твердых порошковых материалов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез протекает в тонком слое смеси порошков исходных компонентов, после их локального нагрева раскаленной вольфрамовой спиралью (для инициирования реакции горения) и самопроизвольно распространяется по всему объему образца благодаря процессу теплопередачи от нагретых слоев образца к ненагретым.

В качестве исходных компонентов систем СВС используются элементы II-VIII групп периодической системы в смеси с неметаллами. Также могут быть использованы различные химические соединения металлов и неметаллов. Схема процесса СВС можно представить в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^{n} M_i + \sum_{j=1}^{n} N_j = P, \tag{1.1}$$

где  $M_{\rm i}$  – металл (неметалл) в твердом состоянии;  $N_{\rm j}$  – неметалл в твердом, жидком или газообразном состоянии; P – твердый или жидкий продукт реакции.

Р – карбиды, бориды, нитриды, силициды, оксиды, сульфиды, селениды, интерметаллиды, твердые растворы, сложные композитные системы.

Процесс классического CBC характеризуют высокие температуры горения – 2000-4000°С и скорости распространения фронта горения – 0,5-15 см/с. Выделяющееся в зоне реакции тепло и сопровождающее его повышение температуры возникают за счет собственных энергетических характеристик начальной реакционной системы без использования каких-либо внешних источников тепла. Это условие значительно удешевляет и упрощает технологический процесс синтеза материалов методом CBC. Высокие температуры процесса CBC обеспечивают полноту превращения исходных

компонентов реакционной смеси в конечные продукты синтеза, и способствуют удалению примесей, что обеспечивает высокую чистоту получаемых продуктов синтеза [145-147].

OT традиционных порошковой технологий металлургии самораспространяющийся высокотемпературный синтез отличается существованием в процессе протекания реакции СВС значительно более высокой температуры нагрева. Наличие этой особенности дает возможность регулировать структуру и свойства получаемых продуктов синтеза за счет изменение условий протекания горения. Например, при варьировании количественного соотношения начальных компонентов, состава рабочей атмосферы, давления рабочего газа и т. д. можно в широких диапазонах контролировать химический и фазовый составы синтезируемых продуктов.

Технология CBC отличается OT традиционной технологии порошковой металлургии тем, что исходные компоненты СВС-систем сжигают, а не нагревают внешними источниками тепла. Реакция СВС протекает за счет выделения собственного тепла при горении смеси порошков, без внешнего нагрева, в простых, компактных аппаратах, а не в громоздких высокотемпературных печах, как в случае традиционной технологии порошковой металлургии. Главное преимущество технологии СВС – отсутствие необходимости длительного и энергозатратного нагрева в печи [145-147]. Особое внимание при проведении процесса СВС уделяется соблюдению таких условий синтеза, при которых достигается полнота протекания реакций синтеза между исходными компонентами и получение однофазного целевого продукта.

Получаемые в классической технологии СВС порошки обычно получают за счет дробления и размола конечного продукта синтеза, который чаще всего представляет собой пористый спеченный материал. При неполном измельчении исходного продукта синтеза получают агломерированные СВС-порошки, состоящие из частиц, образованных отдельными кристаллитами. Размер частиц агломерированных порошков

обычно варьируется в интервале 10-200 мкм. Данные частицы могут иметь пористую структуру. В настоящее время наибольший научный интерес заключается в получении монокристальных порошков, как микронного и субмикронного диапазона с размерами синтезированных частиц от нескольких мкм до 0,1 мкм, так и наноструктурных порошков с размерами синтезированных частиц менее 0,1 мкм (100 нм) [148].

Преимущества метода классического СВС: простая технологическая схема синтеза, низкие энергетические затраты, отсутствие в необходимости дорогостоящего оборудования, быстрота процесса, высокая производительность, высокая температура, высокая степень чистоты продуктов синтеза, отсутствие отходов производства.

К недостатку метода классического СВС следует отнести невозможность получения наноматериалов с высокой удельной площадью поверхности. В связи с вышесказанным были разработаны различные новые подходы для получения наноразмерных порошковых материалов на основе процесса СВС [148], в частности растворный СВС [149-151].

### 1.2.8.2 Метод растворного СВС

Сочетание основ синтеза горением и химически активных растворов CBC привело К появлению метода растворного (растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). Растворный СВС представляет собой самоподдерживающийся процесс горения в растворе нитратов металлов (окислителей) и различных восстановителей (горючих), классифицируются которые исходя ИЗ ИХ химического строения (реагирующих групп связанных с углеводородной цепочкой): амин (-NH<sub>2</sub>), гидроксил (-ОН), карбоксил (-СООН). Процесс взаимодействия между восстановителем И кислородосодержащими соединениями, которые образуются при разложении нитратов, приводит к выделению большого количества тепла. В типовой схеме синтез мелкодисперсных порошков требуемого состава начинается из начального раствора исходных реагентов,

самовоспламеняющегося по всему объёму раствора после его подогрева до температуры 150-200°С [152].

Особенности метода растворного СВС заключаются в следующем. Во-первых, начальная реакционная среда находится в жидком состоянии (например, водный раствор), что позволяет смешивать исходные компоненты на молекулярном уровне, вследствие чего происходит формирование однородной смеси с требуемым составом. Во-вторых, температура синтеза 1000°C, составляет около что обеспечивает высокую чистоту кристалличность (степень кристаллизации) получаемых порошков. Это позволяет пропустить высокотемпературный отжиг продукта, который используется в золь-гель методе, для получения необходимого состава. В то же время, такая температура является невысокой для процессов СВС, и не позволяет протекать процессам перекристаллизации И агломерации полученных первичных наночастиц, приводящих к их укрупнению до микрочастиц. В-третьих, малая продолжительность процесса растворного СВС и образование различных газов при синтезе приводит к снижению скорости роста частиц и способствует формированию наноструктурных высокой удельной поверхностью. порошков с В-четвертых, растворного СВС позволяет получать широкую гамму различных оксидов металлов, в том числе сложных оксидов, таких как перовскиты, ферриты, шпинели, голландиты и другие. В-пятых, реализация метода растворного СВС не требует применения сложного оборудования и отличается простотой выполнения работ. Применяемые в синтезе исходные компоненты и получаемые продукты синтеза нетоксичны, и безопасны для окружающей среды. Все вышеописанные особенности процесса растворного СВС делают его привлекательным методом для синтеза наноматериалов широкого применения катализаторы, нанокерамика, суперконденсаторы, биотехнологии, оптические материалы, топливные элементы и другие [153].

На процесс формирования фаз в порошках синтезируемых методом растворного CBC оказывают различные факторы. Одним из основных

параметров является соотношение горючего к нитрату металла. Избыток и недостаток в соотношении нитрат металла/горючее влияют на получение требуемого продукта при низкотемпературном процессе горения, что проявляется в неполном сгорании исходных компонентов, и низкой В избыточном температуре синтеза. системах при содержании восстановителя температура синтеза выше, чем системах с недостатком восстановителя. При избытке восстановителя продукт заполняет больший объем. В системах с высоким содержанием восстановителя выделяемые газообразные продукты синтеза уносят большое количество тепла, что приводит к уменьшению температуры горения. В соответствии с этим, размер частиц конечного продукта можно регулировать, меняя соотношение окислитель/восстановитель. На температуру реакции растворного СВС оказывают влияние тип горючего и нитратов. Температура горения различается при использовании разных топлив или нитратов. Сходные режимы горения не приводят к формированию одинаковых по фазовому составу продуктов. Значение размеров частиц при использовании различных типов восстановителей зависит от объема выделяющихся в процессе синтеза газообразных продуктов. Чем больший объем выделяется, тем больше образовавшихся агломератов разрушается, и тем большее количество тепла удаляется из системы, препятствуя, таким образом, росту получаемых частиц [154].

В качестве горючего было изучено большое количество органических соединений: тартрат аммония, аспарагин, ацетат аммония, цитрат аммония, аланин, метилцеллюлоза, серин, лимонная кислота, глицин, мочевина, моноэтаноламин. Данные соединения применяются в качестве горючего в процессе растворного СВС, как по отдельности, так и в различных сочетаниях между собой. Наиболее популярными и безопасными с точки зрения токсичности являются мочевина и глицин. Однако, для процесса растворного СВС с применением в качестве горючего глицина характерно наличие СО и NO<sub>х</sub> в газообразных продуктах синтеза. Следовательно,

наиболее безопасным типом применяемого горючего является мочевина [143].

Величина рН исходного раствора имеет большое значение для регулирования морфологии синтезируемых порошков. Кислотность раствора оказывает сильное влияние на морфологию, за счет роста концентрации нитрат-анионов при низких значения рН. Медленный распад исходных компонентов при низком значении кислотности раствора (2, 4 и 6) приводит к формированию хлопьевидных порошков, а быстрый распад при высоких значениях рН, формирует мелкие неагломерированные порошки [149].

Увеличение времени выдержки реакционного раствора перед синтезом влияет на образование комплексных соединений (комплексантов) между растворенными исходными компонентами. Наличие комплексантов приводит к увеличению растворимости катионов металлов, что предотвращает кристаллизацию исходных компонентов при выпаривании реакционного раствора.

В случае использования в реакции растворного СВС в качестве растворителя дистиллированной воды, объем, который используется для растворения исходных компонентов, сильно влияет на температуру синтеза и скорость распространения волны горения, поскольку вода имеет относительно высокую скрытую теплоту парообразования (2260 кДж/кг) [155].

Как было отмечено выше на процесс растворного СВС оказывает влияние большое количество факторов. Для катализаторов важным фактором является размер получаемых в результате синтеза частиц, который зависит от температуры горения. С ростом температуры горения увеличивается и размер синтезируемых частиц порошка [156, 152]. Процесс горения определяется следующими параметрами:

- -тип восстановителя;
- соотношение окислитель/восстановитель;
- объем и тип растворителя;

- значение кислотности исходного раствора;
- объем реакционной смеси;
- наличие связанной воды в исходных компонентах [152].

Преимущества метода растворного СВС: простая технологическая схема синтеза, низкие энергетические затраты, отсутствие в необходимости дорогостоящего оборудования, быстрота процесса, высокая возможность синтеза различных производительность, наноматериалов, высокая степень чистоты продуктов синтеза, отсутствие ОТХОДОВ производства. Недостатки метода растворного СВС: возможность синтеза ограниченного спектра химических соединений.

### 1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) катализаторов

### 1.3.1 Классический СВС катализаторов

Интерес к СВС-катализаторам растет с каждым годом. Первые СВС катализаторы были получены в СССР, и в настоящее время во многих странах мира (Россия, США, Казахстан, Япония, Армения, Греция, Бразилия, Испания, Португалия, Корея, Индия, Китай, Пуэрто-Рико, Малайзия и др.) проводятся исследования посвященные получению СВС-катализаторов и свойств. Повышенный СВС-катализаторам изучению интерес К ИΧ объясняется высокой каталитической ИХ активностью, преимуществами метода СВС, как способа получения катализаторов: низким потреблением энергии в сравнении с традиционными методами, низкие энергозатраты, малая продолжительность процесса, высокая производительность, низкая стоимость получаемых материалов, отсутствие в необходимости дорогостоящего оборудования, возможность контроля физико-химических свойств получаемых катализаторов [157].

Методом СВС можно провести безотходный одностадийный синтез за короткий промежуток времени новых катализаторов из различных

химических соединений. Авторами [158-160] впервые была разработана общая концепция получения катализаторов методом СВС, обладающими высокими механическими свойствами. Были найдены оптимальные условия проведения синтеза, изучены фазовый состав, структурно-механические и каталитические свойства синтезированных СВС-катализаторов и их носителей. Методом СВС возможно получение катализаторов с уникальным составом и структурой, которые традиционными методами получить нельзя.

В работах [159-162] впервые был изучен механизм формирования состава и структуры СВС-катализаторов и носителей в волне горения, изучены основные этапы этого процесса, такие как: предварительный нагрев, плавление и формирование жидкой фазы, формирование первичной структуры, дальнейшее формирование структуры в процессе взаимодействия формирование окончательной компонентов, структуры процессе остывания. Наличие высоких скоростей горения и охлаждения, позволяют синтезировать каталитически активные материалы, за счет образования большого количества структурных дефектов, а также наличия в продуктах синтеза промежуточных и нестехиометрических соединений. Методом СВС возможно получение катализаторов и носителей различной геометрической формы и размеров без дополнительной обработки. Основным параметром процесса синтеза СВС-катализаторов и носителей является максимальная температура горения, которая зависит от условий приготовления исходной шихты, условий протекания синтеза и температуры предварительного нагрева. На процесс формирования пористости в СВС-катализаторах основное влияние оказывают температура синтеза, и наличие в исходной смеси компонентов органических и неорганических газифицирующих добавок [158-160]. Технология СВС позволяет регулировать конечную пористость катализатора от 20 до 85% с долей открытых пор до 99,7% при сохранении требуемых механических свойств. Размер пор на полученных методом СВС носителях варьируется от 5 до 250 мкм. Впервые [158-160] были изучено влияние различных факторов на удельную площадь поверхности СВС-катализаторов и носителей. В процессе синтеза можно регулировать удельную площадь поверхности в диапазоне от 5 до 20 м<sup>2</sup>/г. Методом СВС были получены активные катализаторы для следующих процессов: окисление СО, метана, углеводородов, дегидрирование углеводородов, гидрирование ненасыщенных углеводородов, окислительная дегидродимеризации метана, пиролиз бензина, дизельного топлива, синтез аммиака и др.

Метод СВС позволяет контролировать физико-химические свойства получаемых изделий и, как следствие, является перспективным методом получения пористых носителей и блок-катализаторов. Изготовление блок-катализаторов и сотовых носителей методом СВС может быть проведено с использованием широкого спектра разнообразных шпинельных оксидов методами прессования или экструзии. Носители, полученные методом СВС, отличаются коррозионно- и жаростойкостью с высокими механическими характеристиками [132].

Особый интерес представляет технология газотранспортных СВСпокрытий [163], для получения пористых СВС-материалов с нанесенными на
них металлическими покрытиями. Данный метод позволяет получать
многокомпонентные и многослойные покрытия. Одним из основных
направлений развития технологии СВС катализаторов, является получение
псевдометаллических катализаторов на основе нитридов, карбидов и
боридов. Традиционные методы их получения многостадийны, энергоемки и
небезопасны для окружающей среды. Применение метода СВС позволяет
избавится от этих недостатков традиционных методов.

Каталитическая активность боридов и комплексных оксидов, полученных методом СВС, была изучена в реакции окислительной дегидродимеризации метана — выход этена для данных катализаторов составил 7,2-16,8% [164, 165]. В 1978 году советские ученые [166] показали, что катализаторы на основе боридов титана, ниобия, молибдена, полученные методом СВС, проявляют активность в процессе совместного окисления

нонен-1 и бензальдегида. В 1981 году методом СВС были получены высокоактивные катализаторы на основе боридов молибдена и кобальта для процесса окисления изобутена [167]. В работе [168] в 1984 году изучено окисление стирола и бензальдегида. Окисление водорода на СВСкатализаторах из TiC изучено в работе [169]. Показано, что каталитическая активность карбидов титана возрастает с уменьшением содержания углерода в ряду  $TiC_{0.6}$ >  $TiC_{0.8}$ > TiC. Было обнаружено, что карбиды WC, W<sub>2</sub>C, Mo<sub>2</sub>C, TiC, TaC являются каталитически активными в процессах окисления и восстановления, в фотокаталитических и электрокаталитических реакциях. Частичное окисление углеводородов было изучено на керамических СВС- $SmCoO_3$ [170]. Нелегированный образец катализаторах  $Sm_{0.95}CoO_3$ 45%. конверсию Легирование продемонстрировал метанола около поверхности катализатора металлической Pt позволило увеличить степень конверсии метанола до 63% [170]. Каталитический пиролиз дизельного топлива на шпинельных CBC-катализаторах Mg-Al-O покрытых кобальтом, обеспечивает высокий выход этилена, и снижает степень сажеобразование по каталитическими системами сравнению другими термическим пиролизом. При каталитический пиролизе лигроина выход этана и пропена составляет 51% [171]. Скелетные СВС-катализаторы были исследованы также в процессе гидрирования гексена-1 [172] и гидрирования олефинов показав более высокую скорость гидрирования ПО сравнению синтезирован катализаторами. Методом CBC промышленными интерметаллидов, которые могут быть применены в качестве эффективных катализаторов в процессе гидрирования, гидроочистки, гидрокрекинга и др. [173]. Катализатор Fe-Al полученный СВС сравним по активности в реакции синтеза аммиака с промышленным катализатором того же состава [162]. Катализатор NiO-Al-Al $_2$ O $_3$  полученный методом CBC [174] показал высокие значения каталитической активности в реакции получения синтез-газа: 93% степень конверсии  $CH_4$ , 100% степень конверсии  $CO_2$ , выход продукта – 92% H<sub>2</sub> и 99% CO. Катализаторы состоящие из интерметаллидов Pb-Mg-Al и SmМg-Al, а также шпинельных катализаторов на основе этих металлов, полученные методом СВС [165] показали высокую каталитическую активность в реакции окислительной дегидродимеризации метана выход этенов составил около 20% при температуре 1020 К и конверсии более 24% (селективность для этена составила 88%), по сравнению с традиционными катализаторами.

Возможности получения оксидных катализаторов методом СВС практически неограниченны. Метод позволяет получить соединения со сложной структурой и с высокой степенью химической чистоты. Полученные методом СВС оксидные катализаторы обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления углеводородов [175]. Метод СВС был использован для получения ряда оксидных катализаторов, которые, как было установлено, являются активными для глубокого окисления метана [176]. Для высокотемпературного сжигания метана методом CBC был получен Pd – нанесенный катализатор [177]. Основным недостатком классического СВС при сжигании смесей порошков является то, что данным методом трудно получить катализаторы, обладающие высокой удельной площадью поверхности. Одним из путей решение этой проблемы является добавка в оксидные катализаторы лантаноидов, в первую очередь церия [178]. Изучена каталитическая активность порошковых и блочных СВС-катализаторы Cu-Al-Mg-O в процессе окисления сажи для очистки выхлопных газов дизельного двигателя [179]. Температура каталитического сжигания сажи над микро- и наноструктурированными порошковыми катализаторами CeCrO<sub>3</sub> и La<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> составила 400°C для CeCrO<sub>3</sub>, 500°C для  $La_{0.8}Cr_{0.9}Li_{0.1}O_3$  [180], 385°C для  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  [181], в то время как на  $Pt/Al_2O_3$ промышленном катализаторе температура каталитического сжигания сажи равна 485°C [182]. Оксидные СВС катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в процессе окисления СО. Авторами [183] было изучено каталитическое окисление монооксида углерода и пропана на носителях из сиалона, полученных методом СВС. В качестве катализаторов окисления были использованы оксиды переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), а также КМпО<sub>4</sub> и  $K_2$ Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.Оксиды переходных металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) были нанесены на образцы из сиалона методом пропитки. При окислении СО и пропана ( $C_3$ H<sub>8</sub>) наибольшую активность проявили катализаторы на основе оксидов кобальта: 100% конверсия при температуре 180°С. Из-за высокой термостойкости и термической стабильности СВС-сиалоны могут выдерживать высокие температуры и работать в агрессивных средах и поэтому являются перспективными носителями для катализаторов. Методом СВС также получен высокоактивные катализаторы окисления СО на основе шпинельных оксидов Cu-Cr-O [132] и  $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$  [184]. Методом поверхностного самораспространяющегося термического синтеза получены высокоактивные нанесенные оксидные катализаторы Pd-Ce-O для глубокого окисления СО и метана [185, 186].

Одно из последних направлений – применение классического СВС для создания пористых керамических материалов и мембранно-каталитических систем нового поколения на их основе для процессов дегидрирования углеводородов с получением мономеров [187].

Получение традиционным СВС нанопорошков с высокой удельной поверхностью, при использовании исходных реагентов в виде порошков, является непростой задачей связанный со свойствами исходных порошковых компонентов (масштаб гетерогенности, находящийся в пределах 10 – 100 высокой температурой процесса СВС (>2000 K). делает синтез затруднительным наноразмерных структур. ЭТОМ плане привлекателен метод растворного СВС – метод, сочетающий в себе принципы самораспространяющегося горения и использования исходных реагентов в виде растворов. Он позволяет получать наноструктурные материалы без дополнительной операции дробления или измельчения. Ниже данный метод синтеза катализаторов будет рассмотрен подробнее.

### 1.3.2 Растворный СВС катализаторов

Метод растворного СВС (метод сжигания растворов) является передовым методом получения катализаторов. Он включает в себя как традиционные элементы приготовления, так и свои уникальные подходы. Катализаторы, полученные методом растворного СВС, можно разделить на две основные группы: массовые и нанесенные. В первой группе, относятся высокопористые вспененные агрегаты или порошки, которые непосредственно используются в качестве катализаторов. Ко второй группе относятся соединения, которые осаждаются на твердую подложку с использованием быстрой высокотемпературной реакции [152].

В последнее десятилетие метод растворного СВС применялся для разработки многофункциональных катализаторов глубокого окисления метана и дизельного топлива [188]. В выхлопных газах дизельных двигателей концентрация окиси углерода и не окисленных углеводородов намного ниже, чем в двигателях внутреннего сгорания, но при этом присутствует более высокая концентрация монооксида азота и сажи за счет неполного сгорания топлива. Исследовательская группа в Политехническом университете Турин (Италия) разработала новый каталитический фильтр для сбора и сжигания частиц сажи и одновременной нейтрализации вредных газов. Например, катализаторы LaCrO<sub>3</sub> наносили методом растворного CBC на карбид кремния и кордиеритовые сотовые фильтры. Руссо и соавторы [189] показали, что перовскитные катализаторы полученные методом горения в растворах способны уменьшать температуру сгорания сажи с 650°C до 400°C. Катализаторы LaNiO<sub>3</sub> и LaCoO<sub>3</sub> могут обеспечивать в температурном интервале 300-450°C одновременное прохождение процессов сжигания сажи, окисления CO, восстановления NO и разложения  $N_2O$  [190]. Методом растворного СВС были получены комплексные катализаторы на основе оксида марганца, перовскитов и новые легированные катализаторы на основе TiO<sub>2</sub> для удаления NO<sub>x</sub> в выхлопных газах [191]. Фурфори и соавторы оптимизировали процесс получения наноструктурированных катализаторов

Pd [192]. Результаты La-Sr-FeO<sub>3</sub> промотированных показали, что каталитическая активность этих соединений существенно зависит от «места В», сокращения и наличия вакансий кислорода, которые являются подходящими для адсорбции NO. Рой и соавторы [193] изучили селективное восстановление NO в присутствии NH<sub>3</sub> и O<sub>2</sub> на катализаторах TiO<sub>2</sub> легированных Mn, Fe, Co, Cu, полученных методом растворного CBC. Они установили, что данные катализаторы имеют более высокую активность для реакции восстановления NO, чем перовскитные катализаторы, что указывает на то, что ионное состояние вакансий металлов и оксидных ионов является ключевым фактором для более высокой каталитической активности. Гуан и соавторы синтезировали катализатор  $Ti_{0.9}Ce_{0.05}V_{0.05}O_2$  [194]. Они обнаружили прямую зависимость между температурой воспламенения и площадью поверхности катализаторов.

Метод растворного СВС позволяет получить высокоактивные и стабильные катализаторы для реакции окисления СО. Например, нанесенные на подложку Cu-, Co-, Pt-, Pd-, Au-, Rh- катализаторы, показали отличные характеристики в реакции окисления СО, в процессе очистки выхлопных газов [195-197]. В работе [197] были изучены катализаторы М/СеО<sub>2</sub> и М/а- $Al_2O_3$  (M= Pt, Pd) полученные методом растворного CBC (температура нагрева реакционной смеси 350°C). В результате синтеза, частицы металлов Pt и Pd с размерами 15-20 нм были ионно диспергированы на поверхности СеО2. Сравнение свойств показало, что повторяемость результатов и стабильность катализатора  $M/CeO_2$  выше, чем у катализатора  $M/Al_2O_3$ . Наблюдаемая высокая каталитическая активность (50% конверсия СО при  $170^{\circ}$ C) на катализаторе M/CeO<sub>2</sub> была связана с образованием твердого раствора  $Ce_{1-x}M_xO_{2-(4-n)x/2}$ поверхности  $CeO_2$ [197]. Несколько на исследовательских групп использовали метод сжигания растворов для получения катализаторов ряда Cu-CeO<sub>2</sub>, Pt-CeO<sub>2</sub>, Pd-CeO<sub>2</sub> и Au-CeO<sub>2</sub> с площадью поверхности ~ 100 м<sup>2</sup>/г для реакции окисления СО [195-199]. В проведенном синтезе водные растворы нитратов церия, аммония и других металлов, а также раствор оксалилдигидразида помещался в муфельную печь, предварительно нагретую до  $350^{\circ}$ С. Авторы в работе [200] по той же схеме синтезировали методом растворного СВС Pd-замещенные оксидные катализаторы  $Ti_{0,99}Pd_{0,01}O_{2-\delta}$  и  $Ce_{0.7}Ti_{0,25}Pd_{0,02}O_{2-\delta}$ . Эти катализаторы проявили высокую каталитическую активность в реакции окисления СО. На рисунке показаны результаты степени окисления СО над ионно-замещенными катализаторами Pd, полученными методом горения в растворах (рисунок 1.1).

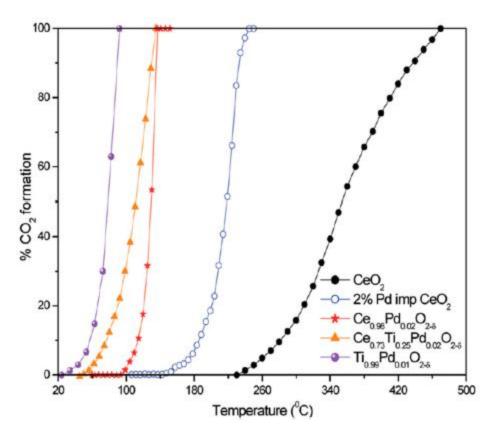


Рисунок 1.1 – Зависимость конверсии CO от температуры для различных ионнозамещенных катализаторов Pd в сравнении с катализатором Pd на CeO<sub>2</sub> [200].

Данные катализаторы проявили каталитическую активность и стабильность в течение 25 часов. В работе [201] авторами открыто, что в зависимости от типа благородного металла (например, Rh) и варьирования условий синтеза, на высокодисперсных носителях CeO<sub>2</sub> можно получать металлические наночастицы. В работах [202, 203] авторы, в проведенных опытах варьируя соотношение восстановителя и подбирая оптимальный тип горючего, между глицином, мочевиной, гексамином и оксалилдигидразидом

получили катализаторы для окисления СО, не содержащих в своем составе благородных металлов. В работе [204] изучена каталитическая активность наноструктурных порошков смешанного оксида CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных методом горения в гелях с использованием поливинилового спирта и нитратов металлов в качестве исходных компонентов. В работе изучалась зависимость значения конверсии CO от молярного отношения Ce/Al. Результаты показали, что средний размер таких нанокристаллитов равен 10 нм, средний размер пор 300 нм, удельная площадь поверхности 87,5 м $^2$ /г, и при температуре 160°C показатель конверсии CO составлял 99,7% [204]. Также на основе использования самоподдерживающейся реакции горения геля в нанопористой среде разработан метод получения дисперсного активного металла Ni на высокопористом инертном носителе SiO<sub>2</sub> после пропитки его реакционным раствором  $Ni(NO_3)_2$ - $H_5NC_2O_2$  [198]. Показано, что полученный катализатор на основе Ni обладает высокой удельной поверхностью (155 м<sup>2</sup>/г), высокой активностью и стабильностью в реакции разложения этанола при низкой температуре (200°C) в течение >100 ч. В работе [202] получен катализатор  $CeO_2$ - $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ -Al, а в работе [203] катализатор CuO, промотированный  $CeO_2$ - $M_xO_y$  (M = Zr, La, Pr и Sm) полученный сжиганием раствора в микроволновой печи с использованием мочевины в качестве горючего. Они также отметили, что полученные катализаторы обладают превосходной активностью по сравнению аналогичными катализаторами, подготовленными методом соосаждения. В работе [205] каталитическая активность нанокатализатора Cu-Ce-O полученного растворного CBC методом исследовалась реакции селективного окисления СО при условиях наличия и отсутствия паров воды в реакционном газе. Степень превращения СО в CO<sub>2</sub> при температуре 130°C составила 99,3% при содержании в газовой реакционной смеси 75% СО2 и паров воды. В работе [206] авторами получен Pd-легированный катализатор  $LaMO_3$  (M = Mn,Fe, Co, Ni) для очистки выхлопных газов от CO и  $CH_4$  для транспортных средств, работающих на природном газе.

Метод растворного СВС с использованием глицина в качестве горючего и нитратов в качестве окислителей был использован в работе [207] для синтеза наночастиц  $Co/CeO_2$  с использованием их в качестве катализатора в реакции селективного окисления CO.

### 1.3.3 Хромиты меди и никеля. Синтез хромита меди методом растворного СВС

Хромиты неорганические соединения металла И слабой несуществующей хромистой кислоты с общей формулой М(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Хромиты со структурой шпинелей (общая формула  $AB_2O_4$ ) широко применяются в катализаторов окисления, за счет высокой каталитической обусловленной уникальной структурой активности, кристаллической решетки. В ней двухвалентный катион А расположен в центре тетраэдра, в окружении четырех ионов кислорода. Трехвалентные катионы В находятся внутри октаэдров образованных шестью ионами кислорода (рисунок 1.2)

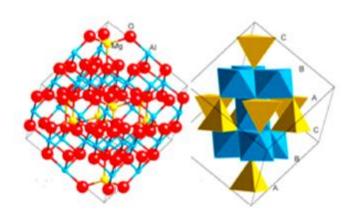


Рисунок 1.2 – структура шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Физические и каталитические свойства шпинелей зависят от природы и окислительного состояния ионов переходных металлов входящих в их состав, а также от их расположения в структуре шпинели [208].

Хромит меди —  $CuCr_2O_4$  (сложный оксид меди и хрома со структурой шпинели), широко применяется в качестве катализатора в различных

процессах (катализатор Адкинса), и является перспективным катализатором для реакции одновременного окисления СО и  $NO_x$  [209, 210], СО и углеводородов [211], и СО [120-124, 131-133].

Хромит никеля —  $NiCr_2O_4$  (сложный оксид никеля и хрома со структурой шпинели), широко применяется в качестве катализатора в реакции гидрирования бензола [104], дегидрирования циклогексанолов, восстановления альдегидов, в качестве чувствительного материала в газовых датчиках на  $NO_x$  [105]. Хромит никеля проявляет схожие каталитические свойства с хромитом меди, и актуальной задачей является изучение его каталитических свойств в реакции окисления CO.

Синтез методом растворного CBC наноматериалов на основе Cu-Cr-O соединений, в том числе CuCrO<sub>2</sub>, описаны в работах [212-216]. В работе [212] для синтеза хромита меди в качестве горючего использовался глицин, в качестве окислителей – нитраты меди и хрома. Исходные компоненты растворялись в минимальном объеме дистиллированной воды, после этого реакционный раствор высушивался в течение 24 часов, до состояния гелеобразного продукта, который после процедуры сушки нагревался при температуре 175°C до момента самопроизвольного воспламенения. В данной работе были изучены антибактериальные свойства шпинели CuCrO<sub>2</sub> полученной методом растворного СВС. В качестве образца для сравнения, был приготовлен порошок шпинели CuCrO<sub>2</sub> полученный методом спекания Cu<sub>2</sub>O и  $Cr_2O_3$ . В работе [212] было ОКСИДОВ использовано стехиометрическое соотношение исходных компонентов и минимальный объем дистиллированной воды, использованный для растворения исходных компонентов. Авторами в работе [213] для синтеза хромита меди в качестве горючего использовалась лимонная кислота, в качестве окислителей нитраты меди и хрома. Исходные компоненты растворялись в минимальном объеме дистиллированной воды, после этого реакционный нагревался в течение 2 часов до образования вязкой гелеобразной субстанции. Полученный продукт нагревался при температуре 1200°C в

вакуумной печи в течение 24 часов. Приготовленные таким образом порошки хромита меди, дополнительно прокаливали при температуре 850°C в среде аргона в течение 24 часов для получения готового продукта. В данной работе были изучены электрохимические свойства наноразмерных порошков хромита меди CuCrO<sub>2</sub> и сделаны выводы по возможности применения метода растворного CBC для получения порошков CuCrO<sub>2</sub> в качестве материала для анодов. В работе [213] использовалось стехиометрическое соотношение нитратов меди и хрома и избыток горючего – лимонной кислоты в молярном соотношении 2:1. Авторами [214] для синтеза хромита меди в качестве горючего использовалась лимонная кислота, в качестве окислителей – нитраты меди хрома. Исходные компоненты растворялись дистиллированной воде. Полученный реакционный раствор перемешивался в течение 30 минут, а затем нагревался при температуре 95°C до образования гелеобразного продукта. Приготовленные гели подвергались термической обработке при температуре 160°C в течение 2 часов. После этого полученные порошки были размолоты и прокалены при температуре 600°C в течение 3 часов. данной работе были изучены каталитические свойства нанокомпозитов Cu-Cr-O в качестве добавок в топливо, для каталитического горения твердотельных топлив на основе перхлората аммония. В работе [214] было изучено влияние соотношения нитратов меди и хрома на образование хромита меди в продуктах синтеза. Наилучшие результаты по содержанию целевого хромита меди показал образец с молярным отношение Cu/Cr=0,7. Для синтеза хромита меди в работе [215] в качестве горючего использовался глицин, в качестве окислителей – нитраты меди и хрома. Исходные компоненты в соотношении Cu/Cr=50/50, растворялись в минимальном объеме дистиллированной после этого реакционный воды, нагревался в муфельной печи до образования вязкой гелеобразной субстанции и последующего самовоспламенения и прохождения синтеза. Приготовленные таким образом порошки хромита меди, дополнительно прокаливали при температуре 300°C в среде водорода в течение 2 часов для

продукта. В данной работе были получения ГОТОВОГО изучены каталитические свойства наноразмерных порошков хромита меди CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в реакции разложения этанола. В работе [215] использовалось различное молярное содержание горючего – глицина: 0,5 моль; 0,8 моль; 3 моль. Наилучшие результаты по каталитической активности в реакции разложения этанола показал образец с содержанием глицина 0,5 моль. Наноразмерный порошок хромита меди был изучен в качестве катализатора горения твердых топлив [216]. Для синтеза хромита меди в качестве горючего использовались глицин с молярным соотношением с нитратами 2:3 и лимонная кислота с молярным соотношением с нитратами 2:1. В качестве окислителей – нитраты меди и хрома с молярными соотношениями Cu/Cr: 0,5; 0,7; 0,9; 1. Исходные компоненты растворялись в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор медленно нагревался для выпаривания воды при температуре 85-95°C, до образования гелеобразной суспензии. Полученную суспензию затем помещали в муфельную печь нагретую до температуры 160-180°C до окончания синтеза. Синтезированный порошок затем прокаливали при температуре 700°C в течение 3 ч. В работе было изучено влияние температуры прокаливания, молярного отношения Cu:Cr и природы горючего на морфологию, кристалличность и состав конечного продукта.

Как видно из вышесказанного, хромит меди методом СВС-Р был получен, но не был исследован в качестве катализатора процесса окисления монооксида углерода.

Синтез хромита меди, описанный в работах [212-216] проходит в несколько этапов, что требует много времени. В этих работах, посвященных синтезу шпинелей методом растворного СВС, не было изучено влияние разнообразных факторов, в первую очередь, состава исходных реакционных растворов (варьирование содержания исходных нитратов относительно их стехиометрического соотношения; варьирование содержания горючего относительно стехиометрического соотношения; варьирование кислотности исходного реакционного раствора), на условия протекания синтеза и

формирования фазового состава, которые влияют на каталитическую активность получаемых соединений.

Хромит никеля методом растворного CBC никем не был синтезирован.

Для шпинельных оксидов процесс упорядочивания структуры обычно занимает большое количество времени, однако метод растворного СВС позволяет получать соединения со структурой шпинелей за короткий промежуток времени. В проведенных экспериментах, по изучению процесса получения различных шпинельных оксидов [217-219] методом растворного СВС, авторами было отмечено, что температура и продолжительность нагрева являются основными факторами, влияющими на формирование микроструктуры. Однако не все факторы, которые влияют на образование кристаллов шпинели в процессе растворного СВС были изучены. Также остался не изученным вопрос — возможно ли, изменяя условия проведения растворного СВС, изменять морфологию получаемых порошков. Вследствие этого, актуальной задачей является изучение влияние состава реакционных растворов на процесс образования и формирования структуры шпинели в сложных оксидах меди/хрома и никеля/хрома.

#### 1.4 Выволы

В литературном обзоре изложены данные об основных существующих нанокатализаторах на основе благородных и неблагородных металлов для процесса каталитического окисления монооксида углерода. Сделаны выводы о перспективах применения в этом процессе наноструктурных катализаторов на основе хромита меди и хромита никеля. Рассмотрены основные способы получения катализаторов для окисления монооксида углерода. Подробно описаны самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и растворный самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС-Р), как основной способ, на котором базируются исследования настоящей работы. На основании представленных в литературном обзоре данных о

свойствах, методах получения и области применения СВС-катализаторов, а также перспективах применения растворного СВС, как способа синтеза наноструктурных катализаторов на основе хромитов меди и никеля можно сделать следующие выводы:

- 1. Благодаря уникальным свойствам нанокатализаторы на основе благородных и неблагородных металлов обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления монооксида углерода при комнатной температуре и температуре даже ниже 0°C. Нанокатализаторы на основе неблагородных металлов (в том числе хромиты меди и никеля) являются перспективными материалами ДЛЯ замены благородных нейтрализаторах выхлопных газов авиационных И автомобильных двигателей.
- 2. Известные методы получения катализаторов (метод гетерогенного нанесения с осаждением, метод осаждения со старением, метод пропитки, химическое осаждение ИЗ паровой фазы, золь-гель характеризуются многостадийностью и длительностью процесса, сложным и дорогостоящим оборудованием и не всегда обеспечивают получение катализаторов требуемого состава и структуры. Недостатки данных методов могут быть устранены использованием открытого в 1967 году российскими учеными А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской и В. М. Шкиро метода СВС, который основан на самораспространяющемся процессе горения за счет процесса тепловыделения протекающего при экзотермической реакции между исходными компонентами в процессе их взаимодействия. Метод характеризуется протеканием процесса за короткий промежуток времени, использованием простого малогабаритного оборудования и отсутствием многостадийности.
- 3. Классический СВС, с использованием исходных реагентов в виде порошков, не позволяет получать наноструктурные материалы (в том числе хромиты меди и никеля) без дополнительной операции дробления или

измельчения. Кроме этого, классическим CBC трудно получить катализаторы, обладающие высокой удельной площадью поверхности.

- 4. Для решения задачи получения наноструктурных катализаторов на основе хромита меди и хромита никеля по ресурсосберегающей технологии СВС перспективным является использование такого его варианта, как растворный СВС, с использованием исходных реагентов в виде растворов. Метод растворного СВС представляет собой самоподдерживающийся процесс горения в растворе нитратов металлов (окислителей) и различных горючих. Процесс взаимодействия между горючим И кислородосодержащими соединениями, которые образуются при разложении приводит к выделению большого количества тепла. растворного СВС характерны невысокие (относительно классического СВС) температуры горения, и образование большого объема газообразных продуктов, которые препятствуют росту частиц продуктов синтеза, что позволяет получать наноразмерные порошки, обладающие высокой удельной поверхностью.
- 5. Отсутствуют работы, посвященные влиянию разнообразных факторов при синтезе шпинелей (хромитов меди и никеля) методом растворного СВС, в первую очередь, состава исходных реакционных растворов (варьирование содержания исходных нитратов относительно их стехиометрического соотношения; варьирование содержания горючего относительно стехиометрического соотношения; варьирование кислотности исходного реакционного раствора), на условия протекания синтеза и формирования фазового состава, которые влияют на каталитическую активность получаемых соединений.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является 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 окислительновосстановительных 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.

### 2 МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА

В данном разделе приведены сведения о методах и оборудовании примененных в ходе исследования процесса растворного СВС порошков хромитов меди и никеля, а также характеристики использованных исходных материалов.

### 2.1 Выбор систем для изучения возможности синтеза хромита меди и хромита никеля методом растворного CBC.

Для достижения поставленных цели и задач диссертационной работы необходимо проведение экспериментов по изучению влияния условий приготовления исходных реакционных растворов на возможность получения методом растворного СВС целевых медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей.

Выбор исходных компонентов для синтеза производился, исходя из их рыночной стоимости, доступности, нетоксичности и экологической безопасности. Ниже приведено обоснование выбора химических соединений в качестве исходных компонентов.

1)Окислители. В качестве окислителей в реакциях растворного СВС применяются растворы нитратов металлов, которые также являются для оксидов в продуктах синтеза источниками атомов металлов. Для данной диссертационной работы в качестве окислителей были выбраны следующие нитраты металлов: нитрат меди —  $Cu(NO_3)_2*3H_2O$ , нитрат никеля —  $Ni(NO_3)_2*6H_2O$ , нитрат хрома —  $Cr(NO_3)_3*9H_2O$ .

2)Горючее. В качестве горючего (восстановителя) применяется большое количество органических соединений: тартрат аммония, аспарагин, ацетат аммония, цитрат аммония, аланин, метилцеллюлоза, серин, лимонная кислота, глицин, мочевина, моноэтаноламин. Данные соединения применяются как по отдельности, так и в различных сочетаниях между собой

- [152]. Многие из этих соединений являются высокотоксичными и дорогими. Наиболее недорогими, популярными и безопасными с точки зрения нетоксичности являются мочевина и глицин. Однако, для процесса растворного СВС с применением в качестве горючего глицина характерно наличие СО и NO<sub>x</sub> в газообразных продуктах синтеза [143]. Для данной работы в качестве горючего была выбрана мочевина СО(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, которая производится в промышленных масштабах и используется в качестве удобрения, и вследствие этого является самым дешевым и общедоступным веществом.
- 3) Растворитель. В качестве растворителей применяется большое количество органических и неорганических соединений: дистиллированная вода, бензин, керосин, этанол, метанол, формальдегид, фурфуриловый спирт, 2-метоксиэтанол [152]. Наиболее дешевым и безопасным является дистиллированная вода H<sub>2</sub>O, которая использовалась в данной работе при проведении экспериментов.
- 4) В качестве реагента для изменения рН реакционного раствора выбрана концентрированная (60%) азотная кислота HNO<sub>3</sub>.

Уравнения химического взаимодействия выбранных исходных компонентов будут рассмотрены более подробно в главе 3 при анализе термодинамических расчетов.

В экспериментах изучена возможность получения методом растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей с оценкой их физико-химических свойств при изменении следующих условий приготовления исходных реакционных растворов:

- 1)Влияние соотношения горючее/окислитель.
- 2)Влияние соотношения нитратов Cu/Cr и Ni/Cr.
- 3)Влияние показателя кислотности за счет изменения концентрации нитрат-ионов.
  - 4)Влияние условий прокалки продуктов синтеза.

### 2.2 Характеристики исходных материалов, используемых при синтезе порошков хромита меди и хромита никеля

В данном подразделе, рассматриваются основные физико-химические характеристики исходных материалов использованных при синтезе целевых хромитов.

- 1. Нитрат меди. Медь (II) азотнокислая 3-водная,  $Cu(NO_3)_2*3H_2O$  выпускается по ГОСТ 4163-68. Марка «чда». Содержание основного вещества 99 масс. %. Примеси: нерастворимые в воде вещества 0,005 масс. %, железо 0,02 масс. %, сульфаты 0,01 масс. %, хлориды 0,002 масс. %, массовая доля неосаждаемых сероводородом веществ 0,1 масс. %. Завод-изготовитель: ООО «НеваРеактив» (г. Санкт-Петербург).
- 2. Нитрат никеля. Никель (II) азотнокислый 6-водный,  $Ni(NO_3)_2*6H_2O$  выпускается по ГОСТ 4055-78. Марка «чда». Содержание основного вещества 99,6 масс. %. Примеси: нерастворимые в воде вещества 0,002 масс. %, медь 0,001 масс. %, железо 0,0002 масс. %, сульфаты 0,001 масс. %, хлориды 0,0006 масс. %, кобальт 0,01 масс. %, кадмий 0,001 масс. %, свинец 0,00045 масс. %, цинк 0,0009 масс. %, щелочные и щелочноземельные металлы 0,04 масс. %. Завод-изготовитель: АО «ЛенРеактив» (г. Санкт-Петербург).
- 3. Нитрат хрома. Хром (III) азотнокислый 9-водный,  $Cr(NO_3)_3*9H_2O$  выпускается по ГОСТ 4471-78. Марка «чда». Содержание основного вещества 99,1 масс. %. Примеси: нерастворимые в воде вещества 0,005 масс. %, железо 0,005 масс. %, сульфаты 0,004 масс. %, хлориды 0,002 масс. %, аммонийные соли 0,005 масс. %, щелочные и щелочноземельные металлы 0,1 масс. %. Завод-изготовитель: ООО «НеваРеактив» (г. Санкт-Петербург).
- 4. Мочевина. Диамид угольной кислоты,  $NH_2CONH_2$  выпускается по ГОСТ 6691-77. Марка «чда». Содержание основного вещества 99,8 масс. %. Температура плавления 132,7 °C. Примеси: нерастворимые в воде вещества 0,003 масс. %, остаток после прокалки в виде сульфатов 0,01 масс. %,

биурет -0.1 масс. %, сульфаты -0.001 масс. %, хлориды -0.0005 масс. %, железо -0.001 масс. %, аммиак -0.005 масс. %, свинец -0.0002 масс. %. Завод-изготовитель: ЗАО «Вектон» (г. Санкт-Петербург).

- 5. Дистиллированная вода. Выпускается по ГОСТ 6709-72. Содержание основного вещества 93,03 масс. %. Примеси: остаток после выпаривания 5 масс. %, аммиак и аммонийные соли 0,02 масс. %, сульфаты 0,5 масс. %, нитраты 0,2 масс. %, хлориды 0,02 масс. %, железо 0,05 масс. %, кальций 0,8 масс. %, медь 0,02 масс. %, цинк 0,2 масс. %, алюминий 0,05 масс. %, свинец 0,05 масс. %. Заводизготовитель: ООО «Виола Кемикал» (г. Москва).
- 6. Азотная кислота. Кислота азотная моногидрат,  $HNO_3*H_2O$  выпускается по ГОСТ 4461-77. Марка «хч». Содержание основного вещества 58,1 масс. %. Примеси: остаток после прокалки в виде сульфатов 0,001 масс. %, сульфаты 0,0001 масс. %, фосфаты 0,00002 масс. %, хлориды 0,00003 масс. %, железо 0,00002 масс. %, мышьяк 0,000001 масс. % свинец 0,00002 масс. %. Завод-изготовитель: ООО «Виола Кемикал» (г. Москва).

# 2.3 Методика проведения синтеза и измерения максимальных температур горения

В ходе подготовки реакционных растворов и проведения реакций растворного СВС соблюдались правила техники безопасности, в отношении пожаро- и взрывоопасности исходных веществ; при подготовке и проведении синтеза использовалась спецодежда (халат) и средства индивидуальной защиты: резиновые перчатки и защитные очки. Эксперименты проводились в помещениях с проточной вентиляцией.

Рассматриваемые в данной диссертационной работе реакции растворного СВС проводились в вытяжном шкафу лаборатории СВС-Аз Самарского государственного технического университета. Общий вид

вытяжного шкафа с установкой для проведения растворного СВС представлен на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Установка по проведению растворного СВС шпинелей

Процесс синтеза порошков хромитов меди и никеля методом растворного СВС сводится к следующему. Массы реагентов, с учетом уравнений их взаимодействия, рассчитываются таким образом, чтобы получить насыщенные растворы этих реагентов в дистиллированной воде при комнатной температуре. Значение концентраций насыщенных растворов:  $CO(NH_2)_2=1,1$  г/мл;  $Cu(NO_3)_2=2,9$  г/мл;  $Ni(NO_3)_2=0,3$  г/мг;  $Cr(NO_3)_3=0,85$  г/мг. На аналитических весах взвешивают компоненты, необходимые для объеме общем получения насыщенных растворов реагентов В дистиллированной воды равным 50 мл. Погрешность при проведении процедуры взвешивания составила  $\pm 0.1$  грамм. После взвешивания реагенты засыпаются в стеклянные колбы и растворяются в дистиллированной воде до образования Общий полного растворения без осадка. объем дистиллированной воды проведенных соответствовал В опытах рассчитанным рецептурам. Для создания более насыщенных растворов допускается подогрев колбы. Подготовленные растворы сливаются

отдельную колбу и хорошо перемешиваются между собой. Растворный СВС с измерением максимальных температур горения проводили на установке, схема которой представлен на рисунке 2.2.

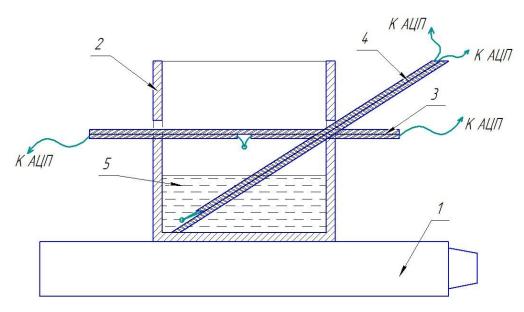


Рисунок 2.2 – Схема СВС в растворах хромитов меди и никеля и размещения термопар: 1 – электрическая плитка, 2 – металлическая чаша, 3 и 4 – термопары, 5 – реакционный раствор

Реакционный раствор (5) наливается в металлическую чашу (2), изготовленную из латуни марки Л60 объемом 0,0054 л. В чашу (2) монтируются термопары (3) и (4) в защитных керамических чехлах, для измерения температур горения. Термопара (3) измеряет температуру горения над раствором, и ее рабочий спай располагается на высоте 45 мм от дна чаши, термопара (4) измеряет температуру горения непосредственно в растворе и ее рабочий спай располагается на высоте 8 мм от дна чаши. Для предотвращения выброса порошка во время синтеза металлическая чаша (2) мелкоячеистой металлической сеткой. После закрывается металлическая чаша с термопарами устанавливается в вытяжном шкафу на электрической плитке (1) мощностью 1500 Вт нагретой до максимально возможной температуры – 210°C. В шкафу включается вытяжка и опускается защитная шторка, после чего начинается процесс нагрева реакционного раствора. Реакционный раствор нагревается до состояния кипения. В процессе кипения раствора и частичного выкипания в нём дистиллированной воды происходит сгущение раствора и интенсивное выделение газообразных продуктов синтеза. После испарения части дистиллированной воды в чаше образуется гелеобразный продукт. Температура геля увеличивается до температуры воспламенения геля Твоспл, после достижения которой происходит самопроизвольное воспламенение и сгорание геля. В процессе сгорания геля образуется рыхлый высокопористый спек продуктов синтеза. Полученный спеченный материал подвергается размолу в ступке в течение 10 минут до получения однородного порошкового материала, свойства которого в дальнейшем исследуются.

Максимальная температура горения смеси измеряется с помощью двух хромель-алюмелевых термопар. Термопары свариваются из проволоки сплава хромель НХ 9,5 диаметром 0,5 мм и проволоки сплава алюмель НМц Ак 2-2-1 диаметром 0,5 мм, диаметр спая составляет 0,85 мм. Для защиты термопар используются керамические изоляторы (диаметром 1,8 мм с толщиной стенок 0,5 мм), которые закрывают всю термопару за исключением рабочего спая. Погрешность при измерении температуры составила ±30°С.

Электрический сигнал от термопары регистрируется при помощи контрольно-измерительного оборудования и программного обеспечения марки ОВЕН. Поступающие данные с помощью среды обработки данных отображаются в реальном времени на мониторе компьютера в виде графической зависимости в координатах «время-температура». После проведения синтеза и снятия данных в программе предусмотрена операция автоматического определения количества фронтов горения, максимальных температур и линейных скоростей горения.

#### 2.4 Методы исследования синтезированных продуктов

### 2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия

Данный метод позволяет определить форму и размер частиц, что является положительной чертой данного метода.

Для проведения анализа пробу исследуемого порошка помещали на углеродный скотч. Не закрепившиеся частицы удалялись с поверхности скотча. Порошок помещался в сканирующий электронный микроскоп *Jeol JSM 6390A* для определения топографии поверхности образца. Размеры частиц определялись с помощью встроенной функции измерительной шкалы.

Элементный состав полученных продуктов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) на сканирующем электронном микроскопе *Jeol JSM 6390A* с EDS приставкой *Jeol JED-2200*.

### 2.4.2 Исследование фазового состава

Фазовый продуктов состав синтеза определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновских спектров проводили на автоматизированном дифрактометре марки ARL X'trA (Thermo Scientific) с использованием Сu-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 20 от 10 до 80 град со скоростью 2 град/мин [220]. Полученные спектры обрабатывали с помощью специального пакета прикладных программ WinXRD. Качественный фазовый анализ осуществляли сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний d/n со штрихрентгенограммами базы данных Международного центра дифракционных данных ICDD PDF2. Размер кристаллитов оценивали по уширению интерференционной линии на дифрактограмме. Расчет размера кристаллитов проводился по формуле Селякова – Шеррера.

Количественную оценку содержания различных фаз осуществляли методом измерения отношения интенсивностей аналитических линий [221].

#### 2.4.3 Оценка каталитической активности синтезированных продуктов

Каталитическая активность синтезированных порошков изучалась в реакции окисления монооксида углерода, и оценивалась по степени превращения (степени конверсии) монооксида углерода СО в диоксид углерода СО<sub>2</sub>, после прохождения через слой нагретого изучаемого порошка эталонной газовой смеси (99% воздух + 1% СО). Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.3.

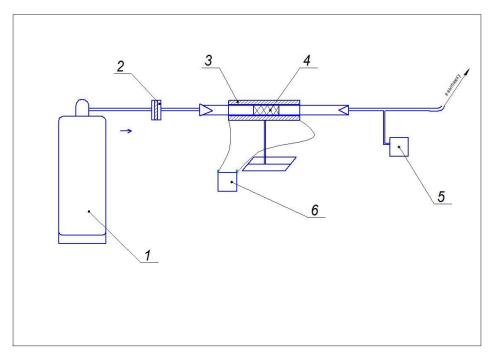


Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки по исследованию каталитической активности, где 1 – баллон с эталонной газовой смесью; 2 – ротаметр; 3 – печь; 4 – слой катализатора;5 – газоанализатор «Quintox KM 9106»; 6 – лабораторный трансформатор

Схема экспериментальной установки и методика оценки каталитической активности была заимствована у авторов работы [132], посвященной исследованию каталитической активности материалов на основе хромитов меди CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CuCrO<sub>2</sub> полученных методом классического CBC. Кроме этого, выбор данного типа экспериментальной установки был проведен, исходя из условий доступности оборудования, входящего в состав установки, простоты изготовления, сборки и обслуживания.

Оценка каталитической активности проводилась по следующей методике: исследуемый порошок (4) объемом 10 мл помещался в кварцевую

трубку (между двумя слоями огнеупорной ваты), которая устанавливалась в трубчатую печь (3). Эталонная газовая смесь (99% воздух + 1% СО) из баллона (1) через редуктор (на рисунке не показан) и ротаметр (2) со скоростью 2400 ч<sup>-1</sup> подавалась в трубчатую печь (3), которая через лабораторный трансформатор (6) подключалась в сеть. Регулируя напряжение через трансформатор (6) устанавливалась температура нагрева катализатора, которая контролировалась термопарой. Газоанализатором (5) «Quintox KM 9106» определялась концентрация монооксида углерода в газовой смеси после прохождения через нагретый слой катализатора (4).

Эффективность катализатора оценивалась по степени превращения (степени конверсии)  $K_{CO}$  монооксида углерода СО в диоксид углерода СО<sub>2</sub>, которая рассчитывалась по следующей формуле

$$K_{CO} = \frac{C_{Ha''} - C_{KOHe''}}{C_{Ha''}} \times 100\%$$
 (2.1)

где  $C_{hav}$ = 10000 ppm — начальная концентрация монооксида углерода (для газовой смеси воздух 99% + CO 1%),  $C_{конеv}$  - концентрация монооксида углерода в ppm после прохождения через слой катализатора.По полученным данным были построены графики зависимости конверсии CO от различных параметров.

# 2.4.4 Определение удельной площади поверхности синтезированных продуктов

Удельная площадь поверхности синтезированных образцов определялась на адсорбционном порозиметре *Quantachrome Autosorb-1* и анализаторе удельной поверхности *Сорбтометр* методом низкотемпературной адсорбции газообразного азота. Для характеризации площади удельной поверхности была применена модель Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении газообразного азота  $P/P_0=0.05-0.3$  [222].

#### 2.5 Выводы

- 1. Исходя из эффективности, доступности, рыночной стоимости, нетоксичности и экологической безопасности выбраны следующие исходные реакций компоненты ДЛЯ синтеза оксидов меди, никеля и применительно к процессу СВС-Р медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей: в качестве растворителя – дистиллированная вода, в качестве окислителей гидраты нитратов соответствующих металлов:  $Cu(NO_3)_2*3H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2*6H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3*9H_2O$ , в качестве горючего – мочевина CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, в качестве дополнительного окислителя и реагента для изменения рН реакционного раствора - концентрированная (60%) азотная кислота HNO<sub>3</sub>. Все эти компоненты производятся на территории Российской Федерации и являются общедоступными. Приведены их основные физикохимические характеристики.
- 2. Выбраны методики проведения растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей, методики измерения времени и температур горения.
- 3. Определены методы анализа: сканирующая электронная микроскопия – для определения морфологии, размеров и элементного состава продуктов синтеза; порометрия – для определения удельной поверхности продуктов синтеза; рентгенофазовый анализ – для определения Данные фазового состава продуктов синтеза. методы являются общепринятыми, и выполнялись на современном оборудовании центра коллективного пользования Самарского государственного технического университета, со значительным количеством экспериментальных данных и статистических методов обработки результатов, И сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.
- 4. Выбрана методика оценки каталитической активности синтезированных порошков в реакции окисления монооксида углерода СО в диоксид углерода СО<sub>2</sub>, в зависимости от температуры нагрева исследуемых образцов.

### 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ МЕДНО-ХРОМОВОЙ И НИКЕЛЬ-ХРОМОВОЙ ШПИНЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРНОГО СВС

Перед проведением эксперимента необходимо рассчитать адиабатические температуры и равновесный состав продуктов синтеза для оценки возможности прохождения синтеза в режиме горения, то есть реализации процесса растворного СВС (P-CBC), и получения целевых продуктов при различных условиях его проведения.

# 3.1 Выбор условий проведения расчетов термодинамических характеристик и состава равновесных продуктов растворного СВС медно-хромовой, и никель-хромовой шпинелей

CBC-P Экспериментальному изучению процесса самых разнообразных высокодисперсных материалов посвящено большое число исследований, то В числе исследований значительно меньшем рассматриваются термохимические характеристики процесса СВС-Р как с экспериментальным измерением температур в ходе процесса, так и с теоретическим расчетом этих температур [223, 224]. Связано это с высокой скоростью сгорания реагентов И продуктов ИХ разложения конденсированной и газовой фазах, взаимодействием с окружающей воздушной средой, что создает методологические трудности для измерения Протекание окислительно-восстановительных процессе СВС-Р характеризуется четырьмя температурными параметрами: начальной температурой смеси реагентов  $T_0$ температурой самовоспламенения  $T_{\varepsilon}$  при нагреве смеси реагентов, максимальной температурой  $T_{M}$ , достигаемой при горении (во время эксперимента), и адиабатической температурой реакций  $T_{ao}$ . [224]. Обычно первые три температурные характеристики  $T_0$ ,  $T_s$ ,  $T_{M}$  измеряются экспериментально, а четвертая  $T_{a\partial}$  определяется термодинамическими расчетами. Хотя не всегда результаты термодинамических расчетов соответствуют экспериментальным данным, полученным при исследовании процесса СВС-Р, однако всегда полезно иметь результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры реакции и состава продуктов реакции [152, 224-225].

При проведении термодинамического анализа процесса Р-СВС используются два подхода. Первый подход основан на использовании первого начала термодинамики для достаточно простого расчета адиабатической температуры горения в предположении адиабатичности процесса и образования фиксированного стехиометрического состава продуктов полного окисления реагентов при постоянном давлении. В самом простом приближении используется формула:

$$T_{\rm ag} = T_0 + Q/\hat{c}_p,\tag{3.1}$$

где  $\hat{c}_p$  — средняя удельная теплоемкость всех продуктов реакции при постоянном давлении и комнатной температуре  $T_0$ , Q — тепловой эффект реакции, определяемый как разница стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных реагентов. При более точном расчете учитывается зависимость удельных теплоемкостей продуктов от температуры  $c_{pj}(T)$ , и адиабатическая температура определяется из вычисления интеграла:

$$Q = \int_{T_0}^{T_{\text{all}}} \sum_{j=1}^{n} c_{pj}(T) dT.$$
 (3.2)

При наличии фазовых переходов (плавления, испарения) при температурах  $T < T_{ad}$  теплоту реакции в вышеприведенных формулах уменьшают на величину энтальпий соответствующих фазовых переходов.

Представленный первый подход широко используется для термодинамического анализа процесса CBC-P [223-226]. При этом во многих

работах отмечается, что экспериментально измеренные максимальные значительно температуры  $T_{\scriptscriptstyle M}$ оказываются меньше адиабатических температур  $T_{ao}$ , определенных термодинамическими расчетами. Такое расхождение объясняется двумя факторами: 1) экспериментальные условия не адиабатические, 2) топливо-богатые смеси не полностью реагируют с атмосферным кислородом из-за фильтрационных затруднений. И только недавно предложен метод расчета максимальной температуры  $T_{\scriptscriptstyle M}$  процесса СВС-Р в открытом реакторе на основе термодинамического определения адиабатической температуры  $T_{a\phi}$  с учетом температурных зависимостей энтальпии и теплоемкостей, потерь тепловой энергии в реакторе на работу по расширению газов, излучение Стефана-Больцмана и увеличение внутренней энергии продуктов реакции, что позволило сблизить экспериментальные и расчетные значения максимальной температуры процесса СВС-Р [225].

Еще одной причиной несоответствия максимальных температур горения  $T_{M}$ , измеренных экспериментально, адиабатическим температурам  $T_{a\partial}$ , рассчитанным согласно первому подходу термодинамического анализа, может быть то, что при этом подходе априори принимается фиксированный стехиометрический состав продуктов с полным окислением всех элементов редокс-смеси кроме азота [223-226]. Однако, строго говоря, равновесный продуктов реакции при адиабатической температуре находиться одновременно с этой адиабатической температурой более термодинамическом значительно сложном расчете учетом возможности образования продуктов неполного окисления или даже элементов, неокисленных что возможно только cпривлечением соответствующих компьютерных программ [152]. Такие компьютерные программы для расчета термодинамического равновесия в химически реагирующих системах существуют, они основаны на алгоритме поиска минимума свободной энергии системы и используются при втором подходе CBC-P процесса термодинамического анализа одновременным определением адиабатической температуры и равновесного расширенного

состава продуктов реакции [152]. В случае постоянного давления, который обычно реализуется в процессах СВС-Р, программы ищут минимум свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала). Одной из наиболее используемых программ является компьютерная программа THERMO, разработанная специально для изучения процессов [142,227]. Программа включает себя банк горением данных термодинамической информации, программу расчета коэффициентов термодинамических функций для новых соединений и включения их в банк и программу для расчета характеристик равновесия. Расчет характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение ДЛЯ которого учитывает термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе, с учетом их концентраций.

При проведении термодинамического расчета сразу возникают вопросы, что брать за начальную температуру  $T_0$  системы и как учитывать наличие воды в системе (свободной дистиллированной воды растворителя и связанной нитрата металла). Из воды гидрате результатов экспериментального исследования процесса СВС-Р в режиме объемного синтеза горением следует, что когда маловязкий раствор реагентов на электрической плитке или в предварительно подогретой печи медленно и равномерно нагревается до температуры кипения растворителя и затем до температуры самовоспламенения T<sub>в</sub> ~ 130°C с последующим резким подъемом до максимальной температуры  $T_{\rm M} \sim 1800 {\rm K}$ , то за время прогрева до температуры самовоспламенения Тв вся свободная и практически вся связанная вода испаряются, и самовоспламенение происходит в очень вязком геле или высохшем ксерогеле [228]. Аналогичная картина наблюдается при проведении процесса объемного СВС-Р для многих других систем, поэтому в термодинамических расчетах для объемного СВС-Р можно принять, что вода отсутствует. (В случае проведения процесса СВС-Р не в режиме объемного самовоспламенения, а в режиме послойного СВС с принудительным локальным воспламенением подогретого или неподогретого раствора смеси реагентов и последующим распространением волны горения из точки воспламенения по всему объему смеси реагентов, вода не успевает испариться, ee присутствие сильно сказывается на максимальной температуре и характеристиках продукта горения [228]. Из этого следует, что наличие воды надо учитывать в термодинамических расчетах процесса СВС-Р в режиме послойного СВС). Далее рассматривается только процесс СВС-Р режиме объемного синтеза горением, поэтому наличие термодинамических расчетах не учитывается.

Что касается начальной температуры  $T_0$ , то, очевидно, что в режиме объемного СВС-Р ее лучше полагать равной не комнатной температуре 300К, а температуре самовоспламенения  $T_{e}$ . Так и поступили, например, при использовании первого подхода термодинамического анализа для расчета адиабатической температуры объемного СВС-Р нанопорошков оксидов и цирконатов из водных растворов смесей нитратов с глицином или мочевиной [224, 225]. Значение  $T_6$  слабо зависит от условий горения смеси реагентов и определяется главным образом составом этой смеси, принимая величины от 100 до 300°C [225, 228]. Для смесей нитратов металлов с мочевиной можно положить  $T_e \sim 150^{\circ} \text{C}$ , так как разложение нитратов происходит при температурах 100-150°C, а разложение мочевины – при температурах выше 150°С [152]. Эксперименты подтверждают, что в случае рассматриваемой системы нитрат меди – мочевина самовоспламенение реакционной смеси происходит после заметного подъема температуры от 100 °C примерно до 150°C – на стадии сгущения образовавшегося реакционного геля. Однако, к сожалению, программе THERMO ДЛЯ примененных диссертационной работе реагентов заложена возможность использования только одного значения начальной температуры  $T_0 = 298 \, \mathrm{K}$ , поэтому далее приводятся результаты термодинамических расчетов только для  $T_0 = 298$  K.

Расчет адиабатической температуры реакции позволяет судить, возможно или нет протекание этой реакции в режиме горения, то есть

возможно или нет реализовать процесс СВС. Авторами в работе [229] было предложено считать, что если расчетная адиабатическая температура реакции  $T_{ao}$ <1800°C, то прохождение реакции в режиме СВС невозможно. В настоящее время существует множество методов, позволяющих осуществить прохождение реакции в режиме СВС при расчетных адиабатических температурах реакции ниже, чем 1800°C (2073К), но тем не менее, если адиабатическая температура  $T_{ao}$  невысока, то возможно возникновение трудностей для прохождения реакции в режиме СВС [143]. Для уточнения возможности прохождение реакции в режиме СВС (в случае если расчетная адиабатическая температура реакции  $T_{ao}$ <2073К), необходимо проведение экспериментальных исследований.

Исходные данные для термодинамических расчетов реакций синтеза медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей методом растворного СВС были взяты из справочной литературы [152,230,231].

В таблице 3.1 представлены энтальпии образования компонентов, используемых в проведенных экспериментах.

Соединение Химическая формула Энтальпия образования, кДж/моль Нитрат меди  $Cu(NO_3)_2$ -349,95 -425.1 Нитрат никеля  $Ni(NO_3)_2$ Нитрат хрома  $Cr(NO_3)_3$ -858,75 Мочевина NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> -333,5 Азотная кислота HNO<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O -188,67 Кислород  $O_2$ 0

Таблица 3.1 – Энтальпия образования компонентов

Энтальпии образования продуктов реакции, ИΧ удельные теплоемкости и зависимости от температуры в проведенных расчетах банк разработчиками использовались те, что занесены В данных компьютерной программы THERMO.

### 3.2 Расчет адиабатических температур реакций и равновесного состава продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели

В проведенных термодинамических расчетах было изучено влияние следующих условий приготовления реакционных растворов: соотношение нитратов Cu/Cr; соотношение горючее/окислитель; кислотность раствора.

Химические уравнения окислительно-восстановительных реакций для систем СВС-Р составлялись, исходя из расчета окислительных и восстановительных валентностей реагентов [226, 227, 232].

В процессе растворного СВС медно-хромовой шпинели  $CuCr_2O_4$  нитраты меди и хрома разлагаются, а мочевина окисляется по следующим уравнениям:

$$aCu(NO_3)_2*6H_2O=aCuO+6aH_2O+aN_2+5a/2O_2$$
 (3.3)

$$bCr(NO_3)_3*9H_2O=b/2Cr_2O_3+9bH_2O+3b/2N_2+15b/4O_2$$
 (3.4)

$$nCO(NH_2)_2 + 3/2nO_2 = 2nH_2O + nCO_2 + nN_2$$
(3.5)

Количество молей кислорода участвующего в реакциях определяется следующим выражением:

$$\frac{3}{2}n - \frac{5}{2}a - \frac{15}{4}b = \frac{3}{2}n - \frac{(10a + 15b)}{4}$$
(3.6)

Учитывая, что перед началом процесса самовоспламенения в реакционной смеси отсутствуют молекулы воды, и, объединяя уравнения (3.3-3.6), получаем общее уравнения синтеза:

$$aCu(NO_3)_2 + bCr(NO_3)_3 + nCO(NH_2)_2 + \frac{(10a+15b)}{4} [(\frac{6}{10a+15b})n-1]O_2 =$$

$$= aCuO + b/2Cr_2O_3 + 2nH_2O + nCO_2 + \frac{(a+3b+2n)}{2}N_2$$
(3.7)

Для упрощения уравнения введем коэффициент ф характеризующий соотношение горючего и окислителя, который показывает — выделяется или потребляется кислород в процессе растворного СВС.

$$\varphi = \left(\frac{6}{10a + 15b}\right) n \tag{3.8}$$

Подставляя коэффициент ф в уравнение (3.7), получаем:

$$aCu(NO_3)_2 + bCr(NO_3)_3 + \frac{(10a+15b)}{6} \varphi CO(NH_2)_2 + \frac{(10a+15b)}{4} (\varphi - 1)O_2 = aCuO + \\ + b/2Cr_2O_3 + \frac{(10a+15b)}{3} \varphi H_2O + \frac{(10a+15b)}{6} \varphi CO_2 + (a + \frac{3}{2}b + \frac{(10a+15b)}{6} \varphi)N_2$$
 (3.9)

Для случая, когда a/b=0,5, в продуктах синтеза образуется целевая медно-хромовая шпинель по реакции:  $CuO+Cr_2O_3=CuCr_2O_4$ .

С учетом того, что оптимальным соотношением нитратов меди и хрома является a/b=0.5, уравнение растворного СВС медно-хромовой шпинели  $CuCr_2O_4$  при варьировании содержания горючего будет иметь вид:

$$Cu(NO_3)_2 + 2Cr(NO_3)_3 + \frac{20}{3}\varphi CO(NH_2)_2 + 10(\varphi - 1)O_2 =$$

$$= CuCr_2O_4 + \frac{40}{3}\varphi H_2O + \frac{20}{3}\varphi CO_2 + 4(\frac{5}{3}\varphi + 1)N_2$$
(3.10)

При изменении кислотности реакционного раствора путем добавления азотной кислоты, она разлагается по следующему уравнению:

$$mHNO_3 = (1/2)mH_2O + (1/2)mN_2 + (1/2)mO_2$$
(3.11)

Объединяя уравнения (3.8, 3.9 и 3.11) получаем уравнение синтеза медно-хромовой шпинели  $CuCr_2O_4$  в процессе растворного CBC при изменении кислотности реакционного раствора для случая, когда a=1, b=2, n=8:

$$Cu(NO_3)_2 + 2Cr(NO_3)_3 + 8CO(NH_2)_2 + mHNO_3 + \frac{1}{2}[4-m]O_2 =$$

$$= CuCr_2O_4 + 0.5(32+m)H_2O + 8CO_2 + 0.5(24+m)N_2$$
(3.12)

## 3.2.1 Влияние содержания горючего на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов синтеза

Проведение термодинамических расчетов позволяет изучить влияние содержания горючего (мочевины) в составе реакционной смеси на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели. Термодинамические расчеты проводились согласно уравнению (3.10) для различных значений коэффициента  $\phi$  – отношение масс горючего и окислителя, при условии, что  $\phi$ =1 – стехиометрический состав;  $\phi$ >1 – избыток горючего;  $\phi$ <1 – недостаток

горючего. В соответствии с уравнением (3.10) молярное содержание окислителей — нитратов меди и хрома для всех реакций оставалось неизменным и равным 1:2. В таблице 3.2 представлены значения коэффициента ф для вышеописанных случаев, и соответствующие ему значения содержания горючего в молях и массовых %.

Таблица 3.2 – Значения коэффициента ф и соответствующие ему значения

содержания горючего в молях и массовых % для уравнения (3.10)

φ	Количество мочевины, %	Количество молей мочевины n
0,3	10	2
0,6	20	4
1	28	6,67
1,2	30	8
1,8	40	12
2,85	50	19
4,05	60	27

На рисунке 3.1 представлены расчетные значения адиабатических температур реакций растворного СВС медно-хромовой шпинели для условий представленных в таблице 3.2.

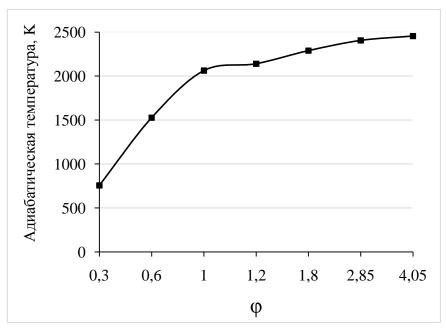


Рисунок 3.1 — Зависимость адиабатических температур окислительно-восстановительных реакций для систем растворного CBC от соотношения горючее/окислитель для меднохромовой шпинели

Как видно из рисунка 3.1, с ростом содержания мочевины в составе исходной смеси компонентов, происходит рост адиабатической температуры реакции. При содержании мочевины от 28% ( $\phi$ =1) и выше, прохождение реакции (3.10) растворного СВС медно-хромовой шпинели возможно в режиме горения ( $T_{ao}$ >2073K).

На рисунке 3.2 представлен график зависимости равновесного состава продуктов синтеза, от соотношения горючее/окислитель в составе исходной реакционной смеси, согласно условиям представленным в таблице 3.2.

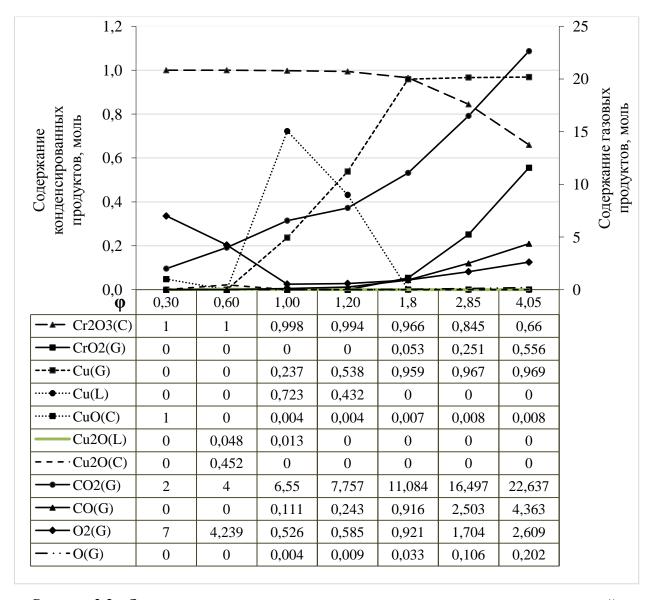


Рисунок 3.2 — Зависимость равновесного состава продуктов синтеза медно-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

При объяснении результатов расчетов здесь и далее используются константы и реакции для оксидов меди, никеля и хрома, приведенные в справочниках [230, 231]. Как видно из рисунка 3.2, при увеличении содержания мочевины от  $\phi$ =0,3 до  $\phi$ =4,05 (2 моль $\rightarrow$ 27 моль), содержание в продуктах твердого оксида хрома  $Cr_2O_3$  (C) в интервале  $0.3 \le \phi \le 1.2$  (2-8 моль) изменяется незначительно (1 моль $\rightarrow$ 0,994 моль), а при росте содержания мочевины от  $\phi$ =1,8 до  $\phi$ =4,05 – уменьшается (0,966 $\rightarrow$ 0,660 моль), при одновременном увеличении содержания газообразного оксида хрома (IV) - $CrO_2$  (G) (0,053 $\rightarrow$ 0,556 моль) и атомарного кислорода – O (G) (0,033 $\rightarrow$ 0,202 моль), указывает на затруднения В прохождения  $4CrO_2=Cr_2O_3+O_2$  ( $T_{peaku}=573\div808$ K) при температуре  $T_{a\partial}=2289$ K. Для оксида углерода (II) CO<sub>2</sub> (G) наблюдается рост содержания в продуктах синтеза (2) моль  $\rightarrow$ 22,637 моль) с ростом содержания мочевины в составе исходной реакционной смеси (2 моль→27 моль). При росте содержании мочевины в интервале от  $\phi$ =1 до  $\phi$ =4,05 (6,67 моль $\rightarrow$ 27 моль) в продуктах реакции наблюдается образование и рост содержания оксида углерода (I) – CO (G)  $(0,111 \text{ моль} \rightarrow 4,363 \text{ моль})$ . Большое содержание CO (G) (для случая, когда φ>1,8) может нарушить процесс горения, и привести к появлению восстановительной атмосферы в процессе синтеза, что при остывании продуктов синтеза приведет к затруднениям в формировании в продуктах синтеза оксидов меди и хрома. При содержании мочевины в интервале  $0.3 \le \phi \le 0.6$  (2-4 моль) в продуктах наблюдается образование (7÷4,239 моль) кислорода  $O_2$  (G), который выделяется в результате разложения нитратов меди и хрома и остается в свободном виде за счет недостатка горючего в составе исходной реакционной смеси  $\phi$ <1 (таблица 3.2). Присутствие в продуктах газообразного кислорода —  $O_2$  (G) и рост его содержания (0,526 моль $\rightarrow$ 4,071 моль) при содержании мочевины больше 6,67 моль ( $\phi \ge 1$ ) указывает на неполное протекание процесса окисления мочевины согласно уравнению (3.5), с образованием в продуктах синтеза оксида углерода (I) – CO (G).

При росте содержании мочевины в интервале от  $\phi$ =1,8 до  $\phi$ =4,05 (12 моль $\rightarrow$ 27 моль) в продуктах синтеза медь присутствует в состоянии газообразной меди – Cu (G), содержание которой растет (0,959 моль $\rightarrow$ 0,969 моль), с ростом содержания мочевины. Появление газообразной меди – Cu (G) связано с температурной диссоциацией оксида меди Cu<sub>2</sub>O при высоких температурах (выше 2000К). При содержании мочевины  $\phi$ =0,3 (2 моль) медь присутствует в продуктах синтеза в форме твердого оксида меди CuO (C) (1 моль), который при дальнейшем росте содержания мочевины сначала распадается по реакции: 4CuO=2Cu<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub> ( $T_{peaky}$ =1299÷1373K), на смесь твердого Cu<sub>2</sub>O (C) (0,452 моль) и жидкого оксидов меди Cu<sub>2</sub>O (L) (0,048 моль), которые затем при содержании мочевины равном  $\phi$ =1 (6,67 моль) распадаются до расплавленной меди Cu(L) (0,723 моль) и газообразной меди – Cu (G) (0,237 моль), что указывает на начало процесса испарения меди и перехода ее в газообразную фазу.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что оптимальными составами для синтеза медно-хромовой шпинели  $CuCr_2O_4$  методом растворного CBC согласно уравнению (3.10), являются составы в интервале  $1 \le \phi \le 1,8$ . При  $\phi < 1$  возможно возникновение трудностей при протекании реакции в режиме CBC за счет низких адиабатических температур реакции ( $T_{ao} < 2073$  K), а также невысокое содержание газообразных продуктов синтеза может привести к трудностям в получении наноструктурных порошков. Для составов при  $\phi > 1,8$  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  $1 \le \phi \le 1,8$  хром присутствует в виде твердого оксида  $Cr_2O_3$  (C) (0,998÷0,966 моль), медь присутствует в расплавленном Cu(L) (0,723÷0,432 моль) и газообразном Cu (G) (0,237÷0,959 моль) состояниях, что при условии высоких адиабатических температур и наличии газообразного кислорода  $O_2$  (G) (0,526÷0,921 моль) при остывании продуктов

после синтеза должно приводить к формированию целевой медно-хромовой шпинели  $CuCr_2O_4$ .

# 3.2.2 Влияние изменения относительного содержания нитратов Cu/Cr в исходном растворе на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов синтеза

В проведенных термодинамических расчетах дана оценка влияния относительного содержания нитратов меди и хрома на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов растворного СВС. Расчеты (3.9),проводились согласно уравнению при коэффициентах а и b, где а и b – количество молей нитратов меди и хрома, определяющих образование следующих продуктов синтеза: a/b=0,5 – образуется шпинель CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> без примесей других оксидных соединений (стехиометрическое соотношение), a/b>0.5 – CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CuO; a/b<0.5 –  $CuCr_2O_4$  и  $Cr_2O_3$ ; a=0, b=1 –  $Cr_2O_3$ ; a=1, b=0 – CuO. Количество молей мочевины рассчитывалось по уравнению (3.8) при условии, что  $\varphi=1,2$ . В таблице 3.3 представлены значения коэффициентов а и b в молях, для вышеописанных случаев, и соответствующие им значения содержания нитрата меди в массовых %.

Таблица 3.3 – Значения коэффициентов а и в для уравнения (3.9)

Содержание Си(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , масс %	a	b	a/b
100	1	0	-
83,3	1	0,4	2,5
71,4	1	0,8	1,25
62,5	1	1,2	0,83
55,6	1	1,6	0,63
50	1	2	0,5
44,4	0,8	2	0,4
37,5	0,6	2	0,3
28,6	0,4	2	0,2
16,7	0,2	2	0,1
0	0	2	-

На рисунке 3.3 представлены расчетные значения адиабатических температур реакции (3.9) при условии изменения содержания нитрата меди в составе исходной реакционной смеси, согласно условиям представленным в таблице 3.3.

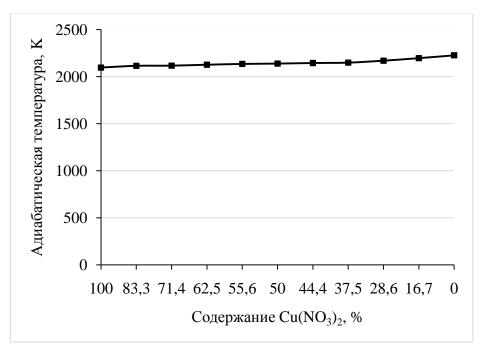


Рисунок 3.3 — Зависимость адиабатических температур окислительно-восстановительных реакций для систем растворного СВС медно-хромовой шпинели при изменении содержания нитрата меди

Как видно из рисунка 3.3, с ростом содержания нитрата хрома (уменьшением содержания нитрата меди) адиабатическая температура реакции изменяется незначительно и составляет более 2073К, что указывает на возможность протекания реакции (3.9) в режиме горения для всех составов представленных в таблице 3.3.

На рисунке 3.4 представлен график зависимости равновесного состава продуктов растворного СВС, от содержания нитрата меди в составе исходной реакционной смеси согласно условиям представленным в таблице 3.3.

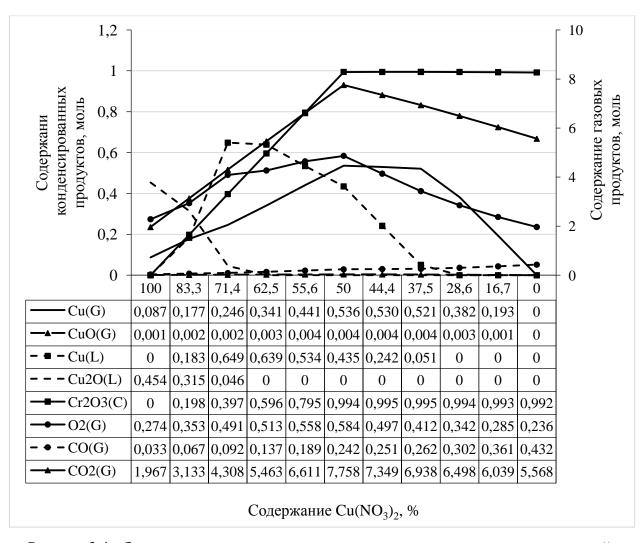


Рисунок 3.4 — Зависимость равновесного состава продуктов синтеза медно-хромовой шпинели при изменении содержания нитрата меди

Как видно из рисунка 3.2, при 100% содержании нитрата меди в составе исходной реакционной смеси (a=1, b=0) в продуктах синтеза образуется расплавленный оксид меди (I)  $Cu_2O$  (L) (0,454 моль). Дальнейшее уменьшение (100% → 71,4%) содержания нитрата меди в составе исходной реакционной смеси, приводит к восстановлению оксида меди Cu<sub>2</sub>O (L) (0,454 моль $\to$ 0,046 моль) жидкофазной металлической Cu(L) (0 ДО меди моль $\rightarrow 0,649$  моль), которая, в свою очередь, частично испаряется, с образованием в составе продуктов синтеза газообразной меди – Cu (G) (0,087 моль→0,246 моль). При 50% – стехиометрическом содержании нитрата меди (a/b=0,5) в составе реакционной смеси, в продуктах синтеза присутствует только металлическая медь в двух агрегатных состояниях: расплавленная

Cu(L) (0,534 моль) и газообразная Cu (G) (0,441 моль). При уменьшении содержания нитрата меди менее  $37.5 \% (37.5\% \rightarrow 16.7\%)$  в продуктах в основном присутствует медь в газовой фазе Cu (G)  $(0.521 \text{ моль} \rightarrow 0.193 \text{ моль})$ . При уменьшении содержании нитрата меди (100%→16,7%) в продуктах в небольшом количестве присутствует газообразный оксид меди (II) CuO (G) (0,001-0,004 моль). Рост содержания в продуктах синтеза твердого оксида хрома  $Cr_2O_3$  (C) (0,198 моль $\rightarrow$ 0,992 моль), согласуется с ростом содержания нитрата хрома в составе исходной реакционной смеси при одновременном снижении содержания нитрата меди. При росте содержания нитрата хрома в составе исходной смеси компонентов наблюдается рост содержания в продуктах синтеза оксида углерода (I) - CO (G) (0,067 моль $\rightarrow$ 0,432 моль), что может быть связано с трудностями в прохождении реакции окисления мочевины. Образование в продуктах синтеза кислорода  $O_2$  (G), наряду с наличием оксида углерода CO (G) указывает на неполное протекание процессов окисления мочевины и меди. Для кислорода О2 (G) в продуктах синтеза наблюдается рост его содержания (0,274 моль→0,584 моль) при уменьшении содержания нитрата меди в составе исходной реакционной Максимальное значение содержания кислорода (0,584 смеси. достигается при стехиометрическом соотношении нитратов Cu/Cr, и в дальнейшем кислорода (0.584)происходит уменьшение содержание моль $\rightarrow$ 0,236 моль), что указывает на высокое сродство кислорода к хрому. Для оксида углерода (II)  $CO_2$  (G), наблюдается рост его содержания в продуктах синтеза  $(1,967 \text{ моль} \rightarrow 7,758 \text{ моль})$  с ростом содержания нитрата хрома в составе исходной реакционной смеси с достижением максимального значения (7,758 моль) при стехиометрическом соотношении нитратов Cu/Cr и дальнейшее снижение его содержания  $(7,758 \text{ моль} \rightarrow 5,568 \text{ моль})$ .

Из вышесказанного можно сделать вывод, что оптимальным составом для синтеза медно-хромовой шпинели  $CuCr_2O_4$  методом растворного CBC согласно уравнению (3.9), будет состав при стехиометрическом соотношении нитратов Cu/Cr, то есть состав при 50% содержании нитрата меди (a/b=0,5).

При данном соотношении исходных нитратов в продуктах синтеза хром присутствует в виде твердого оксида  $Cr_2O_3$  (0,994 моль) (C), медь присутствует в состоянии расплавленной меди Cu(L) (0,435 моль) и газообразной меди — Cu (G) (0,536 моль), что в условиях высокой адиабатической температуры и наличии большого объема газообразного кислорода  $O_2$  (G) (0,584 моль) при остывании продуктов после синтеза должно приводить к формированию целевой медно-хромовой шпинели  $CuCr_2O_4$  по реакции:  $CuO+Cr_2O_3=CuCr_2O_4$ .

# 3.2.3 Влияние кислотности исходного реакционного раствора на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов синтеза

Проведение термодинамических расчетов позволяет оценить влияние кислотности исходного реакционного раствора на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов растворного СВС. Термодинамические расчеты проводились согласно уравнению (3.12), для различных значений коэффициента m, где m — количество молей добавленной концентрированной азотной кислоты — HNO<sub>3</sub>.

В таблице 3.4 представлены значения коэффициента m в молях, и соответствующие ему значения кислотности реакционного раствора – pH, а также использованный для этого объем концентрированной (60%) азотной кислоты – HNO<sub>3</sub>.

Таблица 3.4 – Значения коэффициента m для уравнения (3.12) синтеза медно-

хромовой шпинели методом растворного СВС

Значение кислотности	Количество (т) азотной кислоты	Объем азотной кислоты
раствора, рН	HNO <sub>3</sub> , моль	HNO <sub>3</sub> , мл
2,7	0	0
2,5	0,7	30
2,3	1	60
2,1	2	90

На рисунке 3.5 представлены расчетные значения адиабатических температур реакций согласно уравнению (3.12) для условий представленных в таблице 3.4. Верхний предел по количеству используемой азотной кислоты 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.

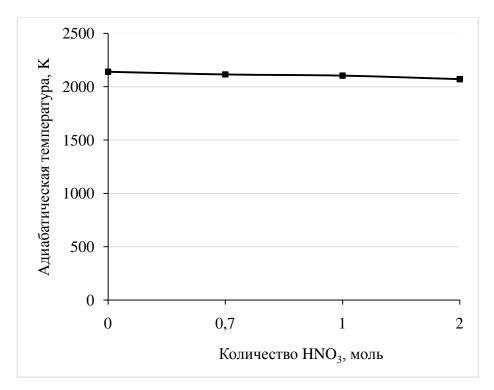


Рисунок 3.5 — Зависимость адиабатических температур окислительно-восстановительных реакций для систем растворного СВС медно-хромовой шпинели от содержания азотной кислоты

Как видно из рисунка 3.5, при увеличении содержания азотной кислоты в составе исходного реакционного раствора адиабатическая температура реакции изменяется незначительно и составляет более 2073К, что указывает на возможность прохождения реакции (3.12) в режиме горения.

На рисунке 3.6 представлен график зависимости равновесного состава продуктов растворного CBC, от содержания азотной кислоты в составе

исходного реакционного раствора согласно данным, представленным в таблице 3.4.

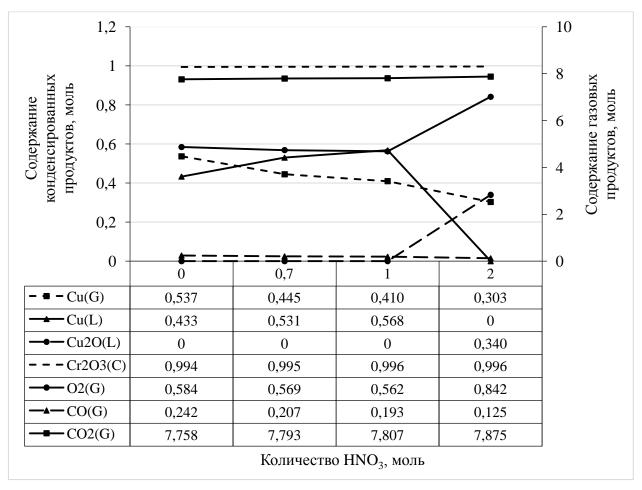


Рисунок 3.6 — Зависимость равновесного состава продуктов синтеза медно-хромовой шпинели от содержания азотной кислоты

Как видно из рисунка 3.6, при росте содержания азотной кислоты  $HNO_3$  (0 моль $\rightarrow$ 1 моль) (рH=2,7 $\rightarrow$ 2,3) в продуктах уменьшается содержание газообразной Cu (G) (0,537 моль $\rightarrow$ 0,410 моль) и растет содержание расплавленной меди Cu(L) (0,433 моль $\rightarrow$ 0,568 моль). Данный состав образуется за счет температурного разложения оксида меди (II) CuO по реакции:  $4CuO\rightarrow 2Cu_2O+O_2\rightarrow 4Cu+2O_2$ . При содержании m=2 моль азотной кислоты  $HNO_3$  (рH=2,1) наблюдается снижение содержания в продуктах синтеза газообразной меди Cu (G) (0,410 моль $\rightarrow$ 0,303 моль) и окисление жидкофазной меди Cu(L) (0,568 моль $\rightarrow$ 0 моль) и переход ее в жидкофазный оксид меди  $Cu_2O$  (L) (0 моль $\rightarrow$ 0,340 моль) за счет снижения адиабатической

температуры реакции (см. рисунок 3.5). Данные фазовые переходы связаны с ростом содержания кислорода, который выделяется в результате разложения азотной кислоты по реакции (3.11), что подтверждается ростом содержания газообразного кислорода  $O_2$  (G) (0,562 моль $\rightarrow$ 0,842 моль) при данном количестве азотной кислоты. Изменяется незначительно содержание газообразного оксида углерода (II)  $CO_2$  (G) (7,758 моль $\rightarrow$ 7,875 моль), и твердого оксида хрома  $Cr_2O_3$  (C) (0,994 моль $\rightarrow$ 0,997 моль) для всех значений добавленного количества (m) азотной кислоты HNO<sub>3</sub>, рассмотренных в данной работе. Наличие в продуктах синтеза оксида углерода (I) – CO может быть связано с неполным окислением мочевины по реакции (3.5). Содержание CO (G) при росте содержания азотной кислоты  $HNO_3$  (0 моль $\rightarrow 1$ моль) (pH= $2,7\rightarrow2,3$ ) изменяется незначительно (0,242 моль $\rightarrow0,193$  моль), что указывает на отсутствие влияния кислорода, который выделяется в результате разложения азотной кислоты по реакции (3.11), однако при содержании m=2 моль азотной кислоты  $HNO_3$  (pH=2,1), наблюдается снижение содержания в продуктах синтеза оксида углерода СО (0,193 моль $\rightarrow$ 0,125 моль), что указывает на влияния кислорода, который выделяется в результате разложения азотной кислоты по реакции (3.11).

Из вышесказанного онжом сделать вывод, что повышение кислотности раствора способствует прохождению синтеза медно-хромовой шпинели CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в режиме растворного CBC. Оптимальным составом является состав с высоким содержанием азотной кислоты m=2 моль (pH=2,1). При этом условии в продуктах синтеза хром присутствует в виде твердого (C) (0,997  $Cr_2O_3$ моль), медь присутствует В состоянии расплавленного оксида меди  $Cu_2O(L)$  (0,340 моль) и газообразной меди — Cu(G) (0,303 моль), что при условии высокой адиабатической температуры и наличии большого объема газообразного кислорода  $O_2$  (G) (0,842 моль) и низкого содержания монооксида углерода – CO (G) (0,125 моль) в процессе остывания должно приводить к формированию целевой шпинели в продуктах синтеза.

### 3.3 Расчет адиабатических температур реакций и равновесного состава продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели

В проведенных термодинамических расчетах было изучено влияние следующих условий приготовления реакционных растворов: соотношение нитратов Ni/Cr; соотношение горючее/окислитель; кислотность раствора.

В процессе растворного СВС шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> нитраты никеля и хрома разлагаются, а мочевина окисляется по следующим уравнениям:

$$aNi(NO_3)_2*6H_2O=aNiO+6aH_2O+aN_2+5a/2O_2$$
 (3.13)

$$bCr(NO_3)_3*9H_2O=b/2Cr_2O_3+9bH_2O+3b/2N_2+15b/4O_2$$
 (3.14)

$$nCO(NH_2)_2 + 3/2nO_2 = 2nH_2O + nCO_2 + nN_2$$
 (3.15)

Количество молей кислорода участвующего в реакциях определяется следующим выражением:

$$\frac{3}{2}n - \frac{5}{2}a - \frac{15}{4}b = \frac{3}{2}n - \frac{(10a + 15b)}{4}$$
(3.16)

Учитывая, что перед началом процесса самовоспламенения в реакционной смеси отсутствуют молекулы воды и объединяя уравнения (3.13-3.16), получаем:

$$aNi(NO_3)_2 + bCr(NO_3)_3 + nCO(NH_2)_2 + \frac{(10a+15b)}{4} [(\frac{6}{10a+15b})n-1]O_2 =$$

$$= aNiO + b/2Cr_2O_3 + 2nH_2O + nCO_2 + \frac{(a+3b+2n)}{2}N_2$$
(3.17)

Для упрощения уравнения введем коэффициент ф характеризующий соотношение горючего и окислителя, который показывает — выделяется или потребляется кислород в процессе растворного CBC.

$$\varphi = (\frac{6}{10a + 15b})n \tag{3.18}$$

Подставляя коэффициент ф в уравнение (3.17) получаем:

$$aNi(NO_3)_2 + bCr(NO_3)_3 + \ \frac{(10a + 15b)}{6} \ \phi CO(NH_2)_2 + \ \frac{(10a + 15b)}{4} \ (\phi - 1)O_2 = aNiO + (10a + 15b) + (10a$$

$$+b/2Cr_2O_3 + \frac{(10a+15b)}{3}\phi H_2O + \frac{(10a+15b)}{6}\phi CO_2 + (a + \frac{3}{2}b + \frac{(10a+15b)}{6}\phi)N_2 \qquad (3.19)$$

Для случая, когда a/b=0.5, в продуктах синтеза образуется никельхромовая шпинель по реакции:  $NiO+Cr_2O_3=NiCr_2O_4$ .

С учетом того, что оптимальным соотношением нитратов никеля и хрома является a/b=0,5, уравнение растворного СВС шпинели  $NiCr_2O_4$  при варьировании содержания горючего в исходном реакционном растворе будет иметь вид:

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+2Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+
$$\frac{20}{3}$$
 $\varphi$ CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>+10( $\varphi$ -1)O<sub>2</sub>=  
= NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+ $\frac{40}{3}$  $\varphi$ H<sub>2</sub>O + $\frac{20}{3}$  $\varphi$ CO<sub>2</sub>+4( $\frac{5}{3}$  $\varphi$ +1)N<sub>2</sub> (3.20)

Объединяя (3.18, 3.19 и 3.11) получаем уравнение синтеза шпинели  $NiCr_2O_4$  при изменении кислотности реакционного раствора для случая, когда a=1, b=2, n=8:

$$Ni(NO_3)_2 + 2Cr(NO_3)_3 + 8CO(NH_2)_2 + mHNO_3 + \frac{1}{2}[4-m]O_2 =$$

$$= NiCr_2O_4 + 0.5(32+m)H_2O + 8CO_2 + 0.5(24+m)N_2$$
(3.21)

### 3.3.1 Влияние содержания горючего на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов синтеза

Проведение термодинамических расчетов позволяет оценить влияние содержания горючего в составе реакционной смеси на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов растворного СВС. Термодинамические расчеты проводились согласно уравнению (3.20) для коэффициента значений φ, при условии, что стехиометрический состав;  $\phi > 1$  – избыток горючего;  $\phi < 1$  – недостаток горючего. В соответствии с уравнением (3.20) молярное содержание окислителей – нитратов никеля и хрома для всех реакций оставалось неизменным и равным 1:2. В таблице 3.5 представлены значения коэффициента ф для вышеописанных случаев, и соответствующие ему значения содержания горючего в молях и массовых %.

Таблица 3.5 – Значения коэффициента ф и соответствующие ему значения в молях

и массовых % для уравнения (3.20)

The second of the second control of the seco					
φ	Количество мочевины, масс %	Количество молей мочевины п			
0,3	10	2			
0,75	20	5			
1	28	6,67			
1,2	30	8			
1,8	40	12			
2,7	50	18			
4,05	60	27			

На рисунке 3.7 представлены расчетные значения адиабатических температур реакций растворного СВС никель-хромовой шпинели для условий представленных в таблице 3.5.

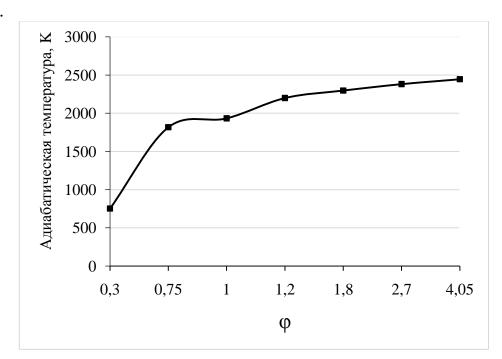


Рисунок 3.7 — Зависимость адиабатических температур окислительно-восстановительных реакций для систем растворного CBC от соотношения горючее/окислитель для никельхромовой шпинели

Как видно из рисунка 3.7, с ростом содержания мочевины в составе исходной смеси компонентов, происходит рост адиабатической температуры реакции. При содержании мочевины от 30% ( $\phi$ =1,2) и выше, прохождение реакции (3.20) возможно в режиме горения ( $T_{ao}$ >2073К).

На рисунке 3.8 представлен график зависимости равновесного состава продуктов растворного СВС, от от соотношения горючее/окислитель согласно значениям, представленным в таблице 3.5.

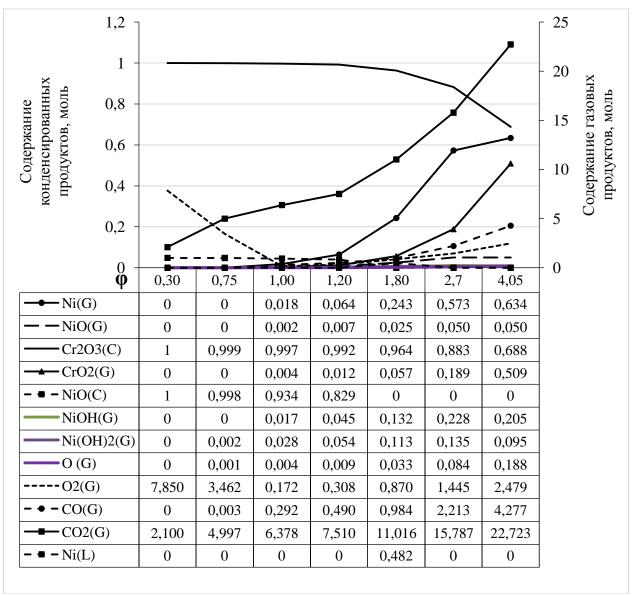


Рисунок 3.8 — Зависимость равновесного состава продуктов синтеза никель-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

Как видно из рисунка 3.8, в интервале значений мочевины 0,3≤φ≤1,2 (2-8 молей) никель в продуктах синтеза присутствует в основном в виде твердого оксида никеля NiO (C) содержание которого уменьшается (1 моль→0,829 моль) при росте содержания мочевины (2 моль→8 моль). При этом наблюдается рост никельсодержащих примесей: газообразного никеля Ni (G) (0 моль→0,064 моль), газообразного оксида никеля NiO (G) (0

моль $\rightarrow 0,007$  моль), газообразных гидрооксидов никеля NiOH<sub>x</sub> (G) (0 моль $\rightarrow 0,1$  моль). При содержании мочевины  $\phi = 1,8$  (12 моль) никель в продуктах синтеза присутствует в форме расплавленного никеля Ni (L) (0,482 моль), который при дальнейшем увеличении содержания мочевины переходит в газообразную фазу, частично окисляясь до оксидов и гидрооксидов никеля. В интервале значений мочевины 1,8≤о≤4,05 (12-27) моль) в продуктах синтеза отсутствует твердый оксид никеля NiO (С) и наблюдается рост содержания продуктов его разложения и испарения: газообразного никеля Ni (G) (0,243 моль $\rightarrow$ 0,643 моль), газообразного оксида никеля NiO (G)  $(0.025 \text{ моль} \rightarrow 0.05 \text{ моль})$ , газообразных гидрооксидов никеля  $NiOH_x$  (G) (0,24 моль $\rightarrow$ 0,3 моль). При увеличении содержания мочевины от  $\phi$ =0,3 (2 моль) до  $\phi$ =4,05 (27 моль), содержание в продуктах твердого оксида хрома  $Cr_2O_3$  в интервале  $0.3 \le \phi \le 1.2$  (2-8 молей) остается неизменным (≈1 моль), а начиная со значения содержания мочевины  $\phi=1,8$  (12 молей), содержание твердого Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C) в составе продуктов синтеза начинает уменьшаться (0 моль $\rightarrow$ 0,992 моль), при одновременном увеличении содержания газообразного оксида хрома (IV) –  $CrO_2$  (G) (0,06 моль $\rightarrow$ 0,51 моль) и атомарного кислорода – О (G)  $(0,030 \text{ моль} \rightarrow 0,190 \text{ моль})$ , что указывает на затруднения в прохождения реакции  $4CrO_2=Cr_2O_3+O_2$  $(T_{peaku}=573 \div 808 \text{K})$  при температуре  $T_{ad}=2298 \text{K}$ . Для оксида углерода (II)  $CO_2$ , содержащегося в продуктах синтеза, наблюдается рост содержания в продуктах синтеза (2,1) моль $\rightarrow 22,7$  моль) с ростом содержания мочевины в составе исходной реакционной смеси (2 моль -> 27 моль). При содержании мочевины  $\phi$ =0,75 (5 моль) в продуктах реакции наблюдается образование оксида углерода (I) – CO (0,003 моль), и дальнейший рост его содержания в продуктах синтеза  $(0.003 \text{ моль} \rightarrow 4.277 \text{ моль})$  при увеличении содержания мочевины в составе исходной смеси реагентов. Большое содержание СО (для случая, когда ф≥1,8) может нарушить процесс горения, и привести к появлению восстановительной атмосферы в процессе синтеза, что при остывании продуктов синтеза приведет к затруднениям в формировании никель-хромовой шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При  $0,3 \le \phi \le 0,75$  (2-5 молей) в продуктах наблюдается образование кислорода O<sub>2</sub> (7,850-2,479 молей), который выделяется в результате разложения нитратов никеля и хрома за счет недостатка горючего при  $\phi < 1$  (таблица 3.2). При увеличении содержания мочевины  $\phi = 1 \longrightarrow 4,05$  (6,67 моль $\to 27$  моль) в продуктах синтеза растет содержание кислорода O<sub>2</sub> (G) (0,172 моль $\to 2,479$  моль), что указывает на неполное протекание процесса окисления мочевины согласно уравнению (3.15), с образованием в продуктах синтеза оксида углерода (I) – CO.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что оптимальным является состав при  $\phi$ =1,2. При данном соотношении исходных компонентов в продуктах синтеза хром и никель присутствуют в виде твердых оксидов  $Cr_2O_3$  (C) ( $\approx$ 1 моль) и NiO (C) ( $\approx$ 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  $NiCr_2O_4$ .

# 3.3.2 Влияние изменения относительного содержания нитратов Ni/Cr в исходном растворе на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов синтеза

В проведенных термодинамических расчетах дана оценка влияния относительного содержания нитратов никеля и хрома на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов растворного СВС шпинели  $NiCr_2O_4$ . Расчеты проводились согласно уравнению (3.19), при различных коэффициентах а и b, где а и b – количество молей нитратов никеля и хрома определяющих образование следующих продуктов синтеза: a/b=0,5 – образуется шпинель  $NiCr_2O_4$  без примесей других оксидных соединений (стехиометрическое соотношение), a/b>0,5 –  $NiCr_2O_4$  и NiO; a/b<0,5 –  $NiCr_2O_4$  и  $Cr_2O_3$ ; a=0, b=1 –  $Cr_2O_3$ ; a=1, b=0 – NiO. Количество молей мочевины рассчитывалось согласно уравнению (3.18) при условии, что коэффициент  $\phi=1,2$ . В таблице 3.6 представлены значения коэффициентов а

и b в молях, и соответствующие им значения содержания нитрата никеля в массовых %.

Таблица 3.6 – Значения коэффициентов а и в для уравнения (3.19)

Содержание Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , масс %	a	b	a/b
100	1	0	-
64,5	1	0,4	2,5
47,6	1	0,8	1,25
37,7	1	1,2	0,83
31,2	1	1,6	0,63
26,6	1	2	0,5
22,5	0,8	2	0,4
17,9	0,6	2	0,3
12,7	0,4	2	0,2
6,8	0,2	2	0,1
0	0	2	-

На рисунке 3.9 представлены значения адиабатических температур реакций растворного СВС никель-хромовой шпинели при варьировании соотношения нитратов Ni/Cr в составе исходной реакционной смеси, согласно значениям, представленным в таблице 3.6.

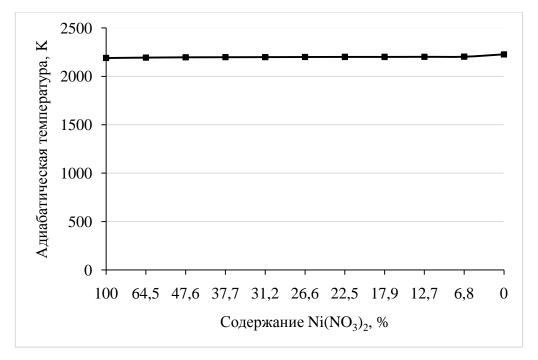


Рисунок 3.9 — Зависимость адиабатических температур окислительно-восстановительных реакций для систем растворного СВС никель-хромовой шпинели при изменении содержания нитрата никеля

Как видно из рисунка 3.9, с ростом содержания нитрата хрома (уменьшением содержания нитрата никеля) адиабатическая температура реакции изменяется незначительно и составляет более 2073К, что указывает на возможность протекания реакции (3.19) в режиме горения.

На рисунке 3.10 представлен график зависимости равновесного состава продуктов растворного СВС, от содержания нитрата никеля в составе исходной реакционной смеси согласно значениям представленным в таблице 3.6.

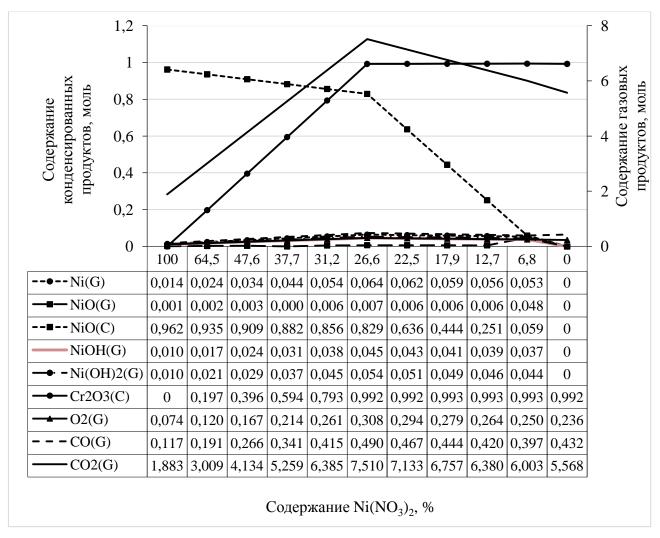


Рисунок 3.10 — Зависимость равновесного состава продуктов синтеза никель-хромовой шпинели при изменении содержания нитрата никеля

Как видно из рисунка 3.10, при 100% содержании нитрата никеля (a=1, b=0) в составе исходной реакционной смеси, в продуктах синтеза

образуется твердый оксид никеля NiO (C) (0,962 моль). Также в составе продуктов синтеза присутствуют газообразные никельсодержащие продукты разложения, неполного окисления и испарения оксида никеля NiO (C): газообразный никель Ni (G) (0,014 моль), газообразный оксид никеля NiO (G) (0,001 моль), газообразные гидрооксиды никеля NiOH<sub>x</sub> (G) (0,020 моль). При уменьшении содержания нитрата никеля до 6,8% (увеличении содержания нитрата хрома) в составе исходной смеси компонентов, наблюдается закономерное снижение содержания оксида никеля NiO (C) в составе продуктов синтеза  $(0.962 \text{ моль} \rightarrow 0.059 \text{ моль})$  и одновременный рост никельсодержащих примесей. Рост наблюдается для: газообразного никеля Ni (G)  $(0.014 \text{ моль} \rightarrow 0.053 \text{ моль})$ , газообразного оксида никеля NiO (G) (0.001)моль $\rightarrow 0.048$  моль), газообразных гидрооксидов никеля NiOH<sub>x</sub> (G) (0.02) моль→0,08 моль). Это указывает, на то, что при увеличении содержания нитрата хрома в составе смеси исходных компонентов происходит нарушение прохождения химической реакции (3.13) и ускорение процессов испарения и разложения оксида никеля NiO (C). Рост содержания в продуктах синтеза твердого оксида хрома  $Cr_2O_3$ , (0 моль $\rightarrow 0.992$  моль) согласуется с ростом содержания нитрата хрома в составе исходной реакционной смеси при одновременном снижении содержания нитрата никеля. Содержание в продуктах синтеза оксида углерода (I) - CO наблюдается для всего интервала значений содержания нитрата никеля. С ростом содержания нитрата хрома в составе исходной смеси компонентов наблюдается рост содержания  $(0,117 \text{ моль} \rightarrow 0,432 \text{ моль})$  в продуктах синтеза оксида углерода (I) – CO, который достигает максимального значения (0,490) моль) при стехиометрическом соотношении нитратов никеля и хрома (a/b=0,5). Наличие в продуктах синтеза оксида углерода (I) – CO может быть связано с затруднением прохождения реакции окисления мочевины в одну стадию. Образование в продуктах синтеза газообразного кислорода О2, наряду с наличием оксида углерода СО указывает на неполное протекание процессов окисления мочевины. Для газообразного кислорода  $O_2$  в продуктах синтеза наблюдается рост (0,074 моль→0,236 моль) его содержания при уменьшении содержания нитрата меди в составе исходной реакционной смеси. Максимальное значение содержания кислорода (0,31 моль), также как и для оксида углерода (I) достигается при стехиометрическом соотношении нитратов Ni/Cr, и в дальнейшем происходит уменьшение содержание кислорода, что указывает на высокое сродство кислорода к хрому. Для газообразного оксида углерода (II) CO₂, содержащегося в продуктах синтеза, наблюдается рост содержания в продуктах синтеза с ростом содержания нитрата хрома в составе исходной реакционной смеси с достижением максимального значения при стехиометрическом соотношении нитратов Ni/Cr и дальнейшем снижении содержания в продуктах синтеза.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что оптимальным составом для синтеза шпинели  $NiCr_2O_4$  методом растворного CBC согласно уравнению (3.19), будет состав при стехиометрическом соотношении нитратов Ni/Cr (a/b=0,5). При данном соотношении в продуктах синтеза хром присутствует в виде твердого оксида  $Cr_2O_3$  ( $\approx 1$  моль), никель присутствует в виде твердого оксида NiO ( $\approx 0.83$  моль) и газообразного никеля — Ni (G), что в условиях высокой адиабатической температуры и наличии большого объема газообразного кислорода  $O_2$  (0,3 моль) при остывании должно приводить к формированию в продуктах синтеза шпинели  $NiCr_2O_4$  по реакции:  $NiO+Cr_2O_3=NiCr_2O_4$ .

## 3.3.3 Влияние кислотности исходного реакционного раствора на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов синтеза

Проведение термодинамических расчетов позволяет оценить влияние кислотности исходного реакционного раствора на адиабатическую температуру реакции и равновесный состав продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Термодинамические расчеты проводились уравнению (3.21), ДЛЯ различных значений согласно

коэффициента m, где m – количество молей добавленной концентрированной азотной кислоты – HNO<sub>3</sub>.

В таблице 3.7 представлены значения коэффициента m в молях, и соответствующие ему значения кислотности реакционного раствора – pH, а также использованный для этого объем концентрированной азотной кислоты – HNO<sub>3</sub>.

Таблица 3.7 – Значения коэффициента т для уравнения (3.21) синтеза никель-

хромовой шпинели методом растворного СВС

Значение кислотности	Количество (m) азотной	Объем азотной кислоты
раствора, рН	кислоты HNO <sub>3</sub> , моль	HNO <sub>3</sub> , мл
2,3	0	0
2,1	0,7	30
1,8	1	60
1,6	2	90

На рисунке 3.11 представлены расчетные значения адиабатических температур реакций растворного СВС никель-хромовой шпинели для условий изменения содержания азотной кислоты в составе исходного реакционного раствора, согласно значениям, представленным в таблице 3.7.

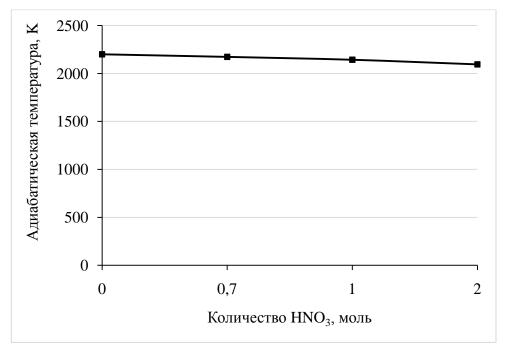


Рисунок 3.11 — Зависимость адиабатических температур окислительно-восстановительных реакций для систем растворного СВС никель-хромовой шпинели от содержания азотной кислоты

Как видно из рисунка 3.5, при изменении содержания азотной кислоты в составе исходного реакционного раствора адиабатическая температура реакции изменяется незначительно и составляет более 2073К, что указывает на возможность при данных условиях, прохождения реакции (3.21) в режиме горения.

На рисунке 3.12 представлен график зависимости равновесного состава продуктов растворного СВС, от содержания азотной кислоты в составе исходного реакционного раствора согласно данным, представленным в таблице 3.7.

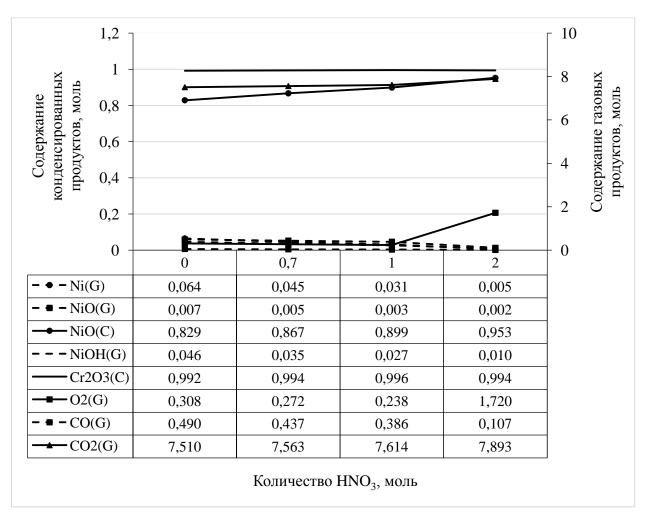


Рисунок 3.12 — Зависимость равновесного состава продуктов синтеза никель-хромовой шпинели от содержания азотной кислоты

Как видно из рисунка 3.12, никель на всем интервале (m=0-2 молей) содержания азотной кислоты  $HNO_3$  (pH=2,3-1,6) присутствует в основном в

форме твердого оксида NiO (C) (0,829 моль-0,953 моль). С увеличением содержания азотной кислоты в составе исходной реакционной смеси (0 моль $\to 2$  моль) происходит снижение содержания в продуктах газообразных никельсодержащих примесей Ni (G)  $(0.064 \text{ моль} \rightarrow 0.005 \text{ моль})$ , NiO (G)  $(0,0065 \text{ моль} \rightarrow 0,0018 \text{ моль})$ , NiOH (G)  $(0,046 \text{ моль} \rightarrow 0,010 \text{ моль})$ , с одновременным ростом содержания оксида никеля NiO (C) моль→0,953 моль). Изменение равновесного фазового состава связано с ростом содержания кислорода, который выделяется в результате разложения азотной кислоты по реакции (3.11), что подтверждается ростом содержания  $(0,308 \text{ моль} \rightarrow 1,721 \text{ моль})$  газообразного кислорода  $O_2$  в продуктах синтеза при увеличении содержания азотной кислоты в составе исходных компонентов. Содержание газообразного оксида углерода (II) CO<sub>2</sub> (G) незначительно при росте содержания изменяется кислотности реакционного раствора растет содержание  $CO_2$  (G) (7,51 моль  $\rightarrow$  7,89 моль) за счет окисления оксида углерода (I) – CO (G). Содержание твердого оксида хрома  $Cr_2O_3$  (C) остается практически неизменным для всех значений добавленного количества (m) азотной кислоты HNO<sub>3</sub> рассмотренных в данной работе. Наличие в продуктах синтеза оксида углерода (I) – CO может быть связано с неполным окислением мочевины по реакции (3.15). Увеличение в интервале содержания азотной кислоты НОО3 в составе исходных реагентов (0 моль $\rightarrow 2$  моль) приводит к снижению содержание CO (G) в продуктах синтеза за счет его окисления кислородом, который выделяется в результате разложения азотной кислоты по реакции (3.11).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что повышение кислотности раствора способствует прохождению синтеза никель-хромовой шпинели  $NiCr_2O_4$  в режиме растворного CBC. Оптимальным будет состав с высоким содержанием азотной кислоты m=2 моль (pH=1,6). При этом условии в продуктах синтеза хром присутствует в виде твердого оксида  $Cr_2O_3$  (C) ( $\approx 1$  моль), никель присутствует в форме твердого оксида NiO (C) ( $\approx 1$  моль), что при условии высокой адиабатической температуры и наличии

большого объема газообразного кислорода  $O_2$  (1,72 моль) и низкого содержания монооксида углерода (I) – CO (0,11 моль) в процессе остывания должно приводить к формированию в продуктах синтеза целевой никельхромовой шпинели  $NiCr_2O_4$ .

#### 3.4 Выводы

- 1. Проведены термодинамические расчеты адиабатических температур и равновесного состава продуктов окислительновосстановительных реакций синтеза оксидов меди, никеля и хрома из водных растворов смесей реагентов:нитратов меди, никеля и хрома, мочевины, азотной кислоты. Дана оценка возможности протекания реакций в режиме горения и получения целевых шпинелей в продуктах синтеза.
- 2. В проведенных термодинамических расчетах было изучено влияние следующих условий приготовления исходных реакционных растворов на адиабатическую температуру и равновесный состав продуктов синтеза: соотношение горючее/окислитель; относительное содержание нитратов; кислотность реакционного раствора. Определены оптимальные расчетные условия для растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей: соотношение горючее/окислитель ф=1,2; соотношение нитратов металлов (Си или Ni) к нитрату хрома 1:2; содержание азотной кислоты m=2 моль.
- 3. Результаты термодинамических расчетов необходимо учитывать при экспериментальном изучении растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей, выборе экспериментальных условий проведения синтеза и при разработке технологического процесса растворного СВС.

#### 4 РАСТВОРНЫЙ СВС НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ МЕДНО-ХРОМОВОЙ ШПИНЕЛИ

В данной главе представлены результаты экспериментального изучения возможности прохождения в режиме растворного СВС рассчитанных в главе 3 окислительно-восстановительных реакций синтеза медно-хромовой шпинели.

В проведенных экспериментах было изучено влияние на закономерности горения и свойства получаемых продуктов следующих условий приготовления исходных реакционных растворов и проведения синтеза: соотношение горючее/окислитель, относительное соотношение нитратов меди и хрома; кислотность исходного реакционного раствора; температура и время прокалки после синтеза. Определены оптимальные условия синтеза порошка медно-хромовой шпинели методом растворного СВС.

## 4.1 Влияние соотношения горючее/окислитель на параметры растворного СВС медно-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза

В соответствии с уравнением (3.10) и значениями представленными в таблице 3.2, были рассчитаны массы исходных компонентов при изменении соотношения горючее/окислитель от  $\phi$ =0,3 до  $\phi$ =4,05. Результаты расчетов представлены в таблице 4.1 для использованного объема дистиллированной воды 50 мл.

Образец с 28% массовым содержанием мочевины соответствует стехиометрическому составу ( $\phi$ =1) согласно уравнению (3.10).

Таблица 4.1 — Значения масс горючего и окислителей в граммах и соответствующие ему значения коэффициента  $\phi$  и массовых % для уравнения (3.10) синтеза медно-хромовой шпинели

Массы исходных компонентов, граммы				
Нитрат меди	Нитрат хрома	Мочевина	φ	Количество
$Cu(NO_3)_2*3H_2O$	$Cr(NO_3)_3*9H_2O$	$CO(NH_2)_2$		мочевины, %
2,4	8	1,16	0,3	10
2,4	8	2,6	0,6	20
2,4	8	4	1	28
2,4	8	4,8	1,2	30
2,4	8	7	1,8	40
2,4	8	11,2	2,85	50
2,4	8	16,3	4,05	60

#### 4.1.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения

В проведенных экспериментах измерение температуры растворного СВС было проведено по методике, приведенной в разделе 2.3. Характерная термограмма процесса растворного СВС шпинелей приведена на рисунке 4.1.

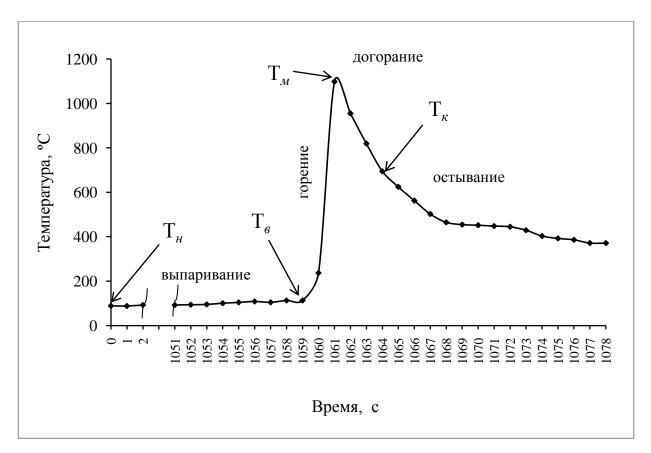


Рисунок 4.1 – Характерная термограмма растворного СВС шпинелей

На рисунке 4.1 можно выделить следующие стадии процесса растворного СВС: нагрев раствора до стадии кипения и частичного выпаривания растворителя с образованием гелеобразного продукта (отрезок от точки  $T_{\mu}$  до точки  $T_{\epsilon}$ ); резкий подъем температуры образовавшегося гелеобразного температуры продукта OT самовоспламенения максимальной температуры горения (отрезок от точки  $T_{e}$  до точки  $T_{M}$ ); процесс догорания реакционной смеси с формированием продуктов синтеза (отрезок от точки  $T_{M}$  до точки  $T_{K}$ ); инертное остывание продуктов синтеза (отрезок после точки  $T_{\kappa}$ ). Термограмма позволяет оценить основные закономерности процесса растворного СВС: время горения и общее время процесса. Время горения – это время от момента самовоспламенения реакционного раствора (точка Т<sub>в</sub>) до момента окончания визуально наблюдаемого горения (точка  $T_{\kappa}$ ). Общее время процесса — это время от момента начала нагрева реакционного раствора (точка  $T_{\mu}$ ) внешним источником тепла, до момента окончания визуально наблюдаемого горения (точка  $T_{\kappa}$ ).

В таблице 4.2 и на рисунке 4.2 приведены результаты по экспериментально измеренным максимальным температурам реакций растворного СВС медно-хромовой шпинели для рассчитанных составов.

Таблица 4.2 – Значения экспериментальных температур синтеза при изменении

соотношения горючее/окислитель

(0)	Количество	Максимальная температура горения	
φ	мочевины CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , %	над раствором, °С	в растворе, °С
0,3	10	нет горения	нет горения
0,6	20	580	400
1	28	800	910
1,2	30	830	1100
1,8	40	760	730
2,85	50	800	810
4,05	60	нет горения	нет горения

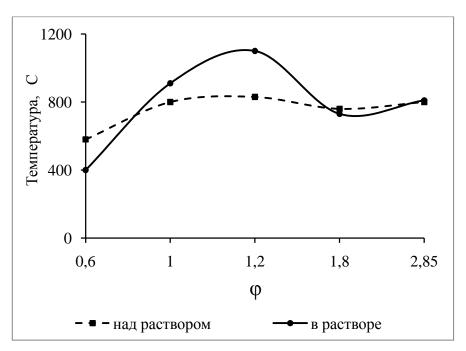


Рисунок 4.2 — Зависимость экспериментальных температур горения от соотношения горючее/окислитель для процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели

Как видно из таблицы 4.2, топливо-бедные смеси при  $\phi \le 0,3$  и топливо-богатые смеси при  $\phi \ge 4,05$ , не способны к самовоспламенению и самостоятельному горению. Прохождение реакции растворного СВС меднохромовой шпинели возможно для составов при  $0,6 \le \phi \le 2,85$ . В этом интервале значений температур при росте  $\phi$  наблюдается рост температур горения с достижением максимального значения при  $\phi = 1,2$ , а затем их снижение при  $1,2 < \phi \le 1,8$ , вызванное недостатком кислорода воздуха необходимого для полного окисления мочевины, а затем рост температуры при  $1,8 \le \phi \le 2,85$  вызванный процессом сгорания углерода, образовавшегося при разложении мочевины.

Если сравнить результаты экспериментально измеренных температур горения (рисунок 4.2) и теоретически рассчитанных адиабатических температур  $T_{an}$  (рисунок 3.1), то видно, что при  $\phi \le 1,2$  характер изменения температур одинаков (рост температур при увеличении  $\phi$ ), но при  $\phi > 1,2$ изменения характер становится значения расчетной различным продолжают адиабатической температуры расти, a значения экспериментально измеренной температуры начинают снижаться. Это

связано с недостатком кислорода воздуха в зоне реакции, что препятствует процессу полного окисления мочевины согласно уравнению (3.10).

На рисунке 4.3 представлен график зависимости времени горения и общего времени процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель в составе исходной реакционной смеси.

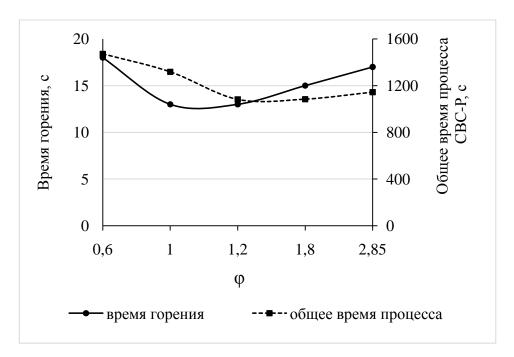


Рисунок 4.3 – Зависимость времени горения и общего времени процесса растворного CBC медно-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

Как видно из рисунка 4.3, при увеличении содержания мочевины в составе смеси реагентов происходит уменьшение общего времени процесса со стадиями нагрева и горения с достижением минимального значения 1082 с, при  $\phi$ =1,2, а также уменьшение времени горения с достижением минимального значения 13 с при  $\phi$ =1 и  $\phi$ =1,2. Из результатов видно, что минимальным временем и соответственно наибольшей скоростью в протекании процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели обладают составы при  $\phi$ =1 и  $\phi$ =1,2. Это связано с тем, что для данных составов кислорода воздуха достаточно для прохождения реакции полного окисления мочевины. Составы с избытком при  $\phi$ =1,2 и  $\phi$ =1,8 горят несколько медленнее, за счет сгорания углерода, образовавшегося в результате

разложения мочевины, а также большого объема газообразных продуктов, что приводит к снижению температуры горения, что является положительным фактором для формирования наноструктурных продуктов синтеза.

# 4.1.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

состав Фазовый продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели, как уже отмечалось ранее, определяли на автоматизированном дифрактометре ARLX'trA. Результаты рентгеновском марки рентгенофазового анализа образцов и расчетов размеров кристаллитов при различных соотношениях горючее/окислитель в составе исходной смеси реагентов представлены на рисунке 4.4 и в таблице 4.3.

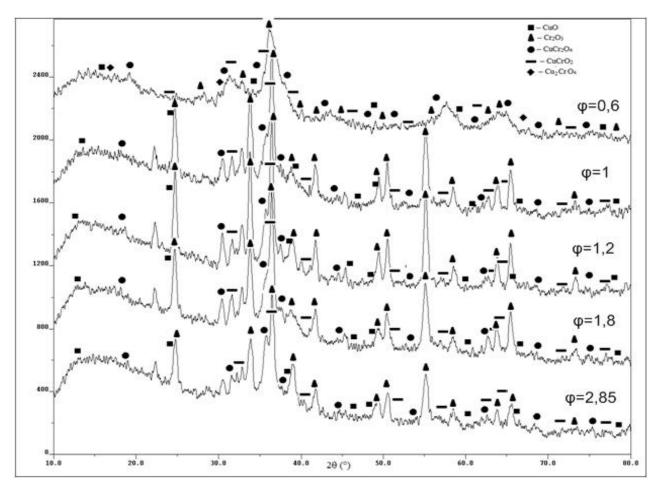


Рисунок 4.4 — Результаты рентгенофазового анализа продуктов растворного СВС меднохромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель в составе исходной реакционной смеси

Таблица 4.3 – Размер кристаллитов и фазовый состав продуктов растворного СВС

медно-хромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель

φ	Размер кристаллитов, нм	Фазовый состав продуктов
0,6	40	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuCrO <sub>2</sub>
1	60	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuO
1,2	30	CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuO
1,8	30	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO
2,85	20	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuO, CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Как видно из рисунка 4.4 и таблицы 4.3, фазовый состав продуктов синтеза не зависит от количества мочевины в составе исходной реакционной смеси и представляет собой смесь простых (CuO,  $Cr_2O_3$ ) и сложных оксидов ( $2CuCrO_2=Cu_2O+Cr_2O_3$ ,  $CuCr_2O_4=CuO+Cr_2O_3$ ) меди и хрома. При оценке интенсивности пиков фаз для  $\phi$ =1-1,2 наблюдается максимальное количественное содержание в продуктах синтеза сложных оксидов меди и хрома ( $CuCrO_2$ ,  $CuCr_2O_4$ ). Из результатов видно, что целевая медно-хромовая шпинель  $CuCr_2O_4$  образовалась во всех исследованных составах при  $0,6 \le \phi \le 2,85$ .

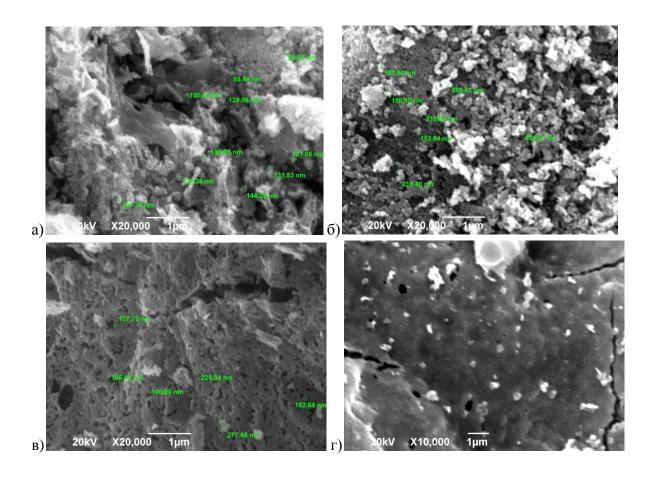
Экспериментально полученный фазовый состав продуктов синтеза при  $1 \le \varphi \le 1.8$ целом соответствует теоретически рассчитанному в подразделе 3.2.1 равновесному составу продуктов синтеза с учетом образования шпинелей из оксидов при остывании продуктов синтеза. Имеющиеся различия между экспериментально изученным фазовым составом продуктов синтеза и теоретически рассчитанным равновесным составом продуктов синтеза связаны с разницей в температурах синтеза – экспериментальной (температурой горения) и теоретически рассчитанной (адиабатической). Разница в составе продуктов синтеза также связана с показателем времени горения – в адиабатических условиях горение протекает без учета теплопотерь, то есть за очень короткий промежуток времени, а в реальных условиях горение протекает в течение 13-18 с, когда становятся заметными тепловые потери из зоны реакции.

Из таблицы 4.3 видно, что синтезированные кристаллиты являются наноразмерными (20-60 нм). Наблюдается увеличение размера кристаллитов

при росте  $\varphi$ , с достижением максимального значения 60 нм результата при  $\varphi$ =1, что связано с процессами спекания частиц, вызванного высокой температурой горения. Для топливо-богатых смесей при  $\varphi$ >1, характерно образование частиц меньшего размера (20-30 нм), что связано с образованием большого объема газообразных продуктов синтеза, которые быстро охлаждают продукты горения, снижая температуру горения, что препятствует спеканию синтезированных частиц.

# 4.1.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза

На рисунке 4.5 и в таблице 4.4 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с оценкой микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель в составе исходной смеси реагентов.



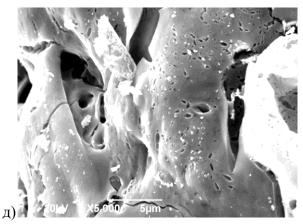


Рисунок 4.5 — Микроструктура продуктов СВС-Р медно-хромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель: а) $\phi$ =0,6; б)  $\phi$ =1; в)  $\phi$ =1,2; г)  $\phi$ =1,8; д)  $\phi$ =2,85

Как видно из рисунка 4.5, при использовании топливо-бедных смесей при  $\phi$ <1, продукты синтеза визуально представляют собой рыхлую оплавленную структуру с большим количеством пор. При  $\phi$ =1 в продуктах синтеза наблюдается образование отдельных частиц, что связано с высокой температурой синтеза и наличием большого количества газообразных продуктов. При  $\phi$ =1,2 визуально видны равноосные частицы с четко выраженной границей, собранные в конгломераты. При дальнейшем росте содержания мочевины в продуктах синтеза растет содержание оплавленной составляющей с монолитной структурой. Все продукты растворного СВС медно-хромовой шпинели представляют собой высокопористые спеки, которые легко разрушаются под действием внешнего воздействия.

Таблица 4.4 – Характеристика микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель

	Cnawyyy nanyan		
φ	Средний размер	Морфология продуктов синтеза	
Ψ	частиц, нм	тторфология продуктов синтеза	
0,6	140	Высокопористая рыхлая оплавленная структура.	
1	200	Высокопористая рыхлая составляющая с равноосными	
1		частицами с оплавленной границей между ними.	
1,2	230	Равноосные частицы с четко выраженной границей,	
1,2		собранные в высокопористые конгломераты.	
1,8	200	Конгломераты равноосных частиц с плотной составляющей	
1,0		между частицами.	
2,85	220	Конгломераты равноосных частиц с плотной составляющей	
2,83	220	между частицами.	

Как видно из таблицы 4.4, количество мочевины в составе исходной реакционной смеси незначительно влияет на размер частиц продуктов синтеза. Из сравнения результатов таблиц 4.3 и 4.4 следует, что продукты растворного СВС медно-хромовой шпинели представляют собой наноразмерные частицы, собранные в ультрадисперсные конгломераты частиц.

# 4.1.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза

Площадь удельной поверхности продуктов растворного СВС меднохромовой шпинели, как уже отмечалось ранее, определяли на адсорбционном порозиметре *Quantachrome Autosorb-1* и анализаторе удельной поверхности *Сорбтометр* методом низкотемпературной адсорбции газообразного азота.

Зависимость площади удельной поверхности продуктов синтеза от соотношения горючее/окислитель в составе исходной смеси реагентов представлена на рисунке 4.6.

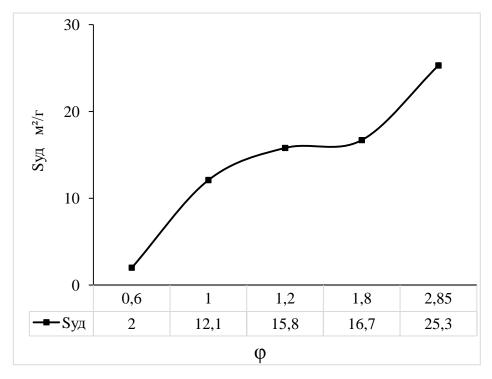


Рисунок 4.6 — Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

Из рисунка 4.6 видно, что с увеличением соотношения горючее/окислитель наблюдается рост площади удельной поверхности продуктов синтеза с 2,0 м²/г до 25,3 м²/г, что связано с ростом объема газообразных продуктов, которые выделяются при окислении мочевины, что приводит к образованию более дисперсных продуктов синтеза. Относительно невысокий рост площади удельной поверхности в интервале  $\phi$ =1÷1,8 связан с процессами спекания частиц, вызванными высокими температурами горения в окрестностях значения  $\phi$ =1,2.

#### 4.1.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза

Каталитическую активность продуктов растворного СВС меднохромовой шпинели, как уже отмечалось ранее, определяли в реакции окисления монооксида углерода СО в диоксид углерода СО<sub>2</sub> по методике, описанной в разделе 2.4. На рисунках 4.7 и 4.8 представлены полученные графики зависимости степени конверсии от температуры нагрева и от соотношения горючее/окислитель.

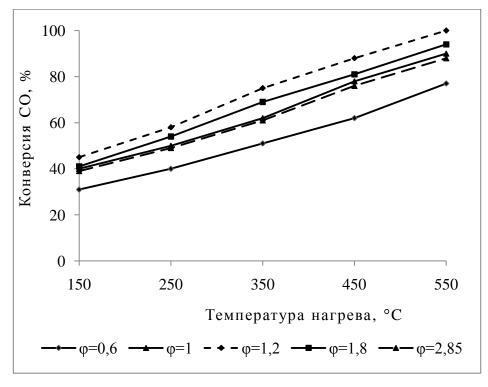


Рисунок 4.7 – Зависимость каталитической активности продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели от температуры нагрева образцов

Как видно из рисунка 4.7, все исследованные образцы с различным соотношением горючее/окислитель проявили каталитическую активность, в том числе при низкой температуре — 150°С. Каталитическая активность продуктов синтеза возрастает с ростом температуры нагрева.

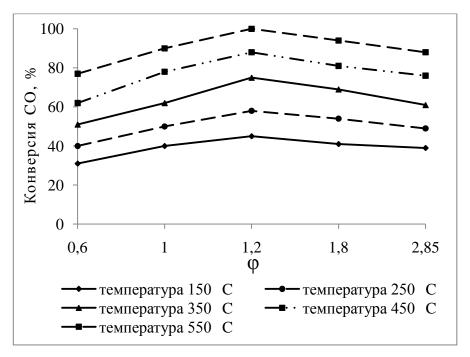


Рисунок 4.8 — Зависимость каталитической активности продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

Для образца топливо-бедной смеси при  $\phi$ =0,6, 50% степень конверсии наблюдается при 350°С. Для образцов со стехиометрическим содержанием мочевины и топливо-богатых смесей от  $\phi \ge 1$  степень конверсии 50% и выше, наблюдается при 250°С. Наилучшие результаты по каталитической активности показали образцы при  $1\ge \phi \ge 1,8$ , для них степень конверсии при 550°С составила более 90%. При 550°С для образца при  $\phi$ =1, степень конверсии составила 90%; при  $\phi$ =1,2 – 100%; при  $\phi$ =1,8 – 94%. Наиболее высоким показателем окисления СО в СО<sub>2</sub> обладает катализатор с соотношением горючее/окислитель  $\phi$ =1,2. Для данного состава характерна максимальная температура горения и наиболее высокое содержание в его составе целевой шпинели CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Данный состав был выбран для дальнейших исследований.

# 4.2 Влияние соотношения нитратов меди и хрома на параметры растворного СВС медно-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза

Изменение содержания окислителей в составе реакционной смеси проводилось согласно уравнению (3.9), где а и b — количество молей нитратов меди и хрома. Расчеты значений коэффициентов а и b приведены в подразделе 3.2.2 и в таблице 3.3 (содержание начальных компонентов в молях).

В соответствии с уравнением (3.9) и значениями соотношения а/ь приведенными в таблице 3.3, были рассчитаны массы исходных нитратов. Количество молей мочевины рассчитывалось при условии, что  $\phi$ =1,2. В таблице 4.5 представлены значения масс исходных компонентов в граммах, и соответствующие им значения а/ь, а также содержания нитрата меди в массовых % на использованный для растворения реагентов объем дистиллированной воды в 50 мл. Образец с 50% содержанием нитрата меди (а/ь=0,5) соответствует составу смеси, в продуктах которой образуется шпинель CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> без примеси других оксидов.

Таблица 4.5 – Значения масс горючего и окислителей для растворного СВС

медно-хромовой шпинели, при варьировании соотношения нитратов

	ходных компонент			
Нитрат меди	Нитрат хрома Мочевина			Содержание
$Cu(NO_3)_2*3H_2O$	$Cr(NO_3)_3*9H_2O$	$CO(NH_2)_2$	a/b	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , %
2,4	0	1,2	-	100
2,4	1,6	1,92	2,5	83,3
2,4	3,2	2,64	1,25	71,4
2,4	4,8	3,36	0,83	62,5
2,4	6,4	3,48	0,63	55,6
2,4	8	4,8	0,5	50
1,93	8	4,56	0,4	44,4
1,45	8	4,32	0,3	37,5
0,97	8	4,08	0,2	28,6
0,48	8	3,84	0,1	16,7
0	8	3,6	-	0

# 4.2.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения

На рисунке 4.9 и в таблице 4.6 приведены результаты по экспериментально измеренным максимальным температурам реакций растворного СВС медно-хромовой шпинели для составов с различным относительным содержанием нитратов меди и хрома в составе исходной реакционной смеси согласно данным из таблицы 4.5.

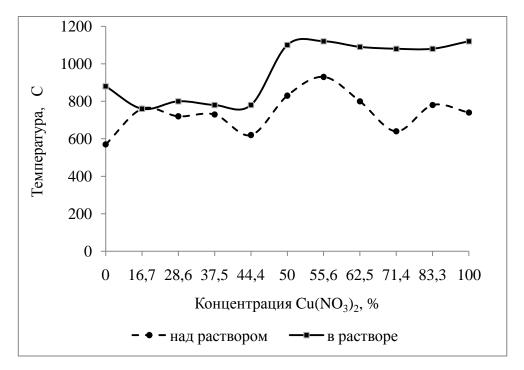


Рисунок 4.9 – Зависимость экспериментальных температур горения от относительного содержания нитрата меди для процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели

Таблица 4.6 – Значения экспериментальных температур при изменении

относительного содержания нитратов меди и хрома

a/b		Максимальная температура горения		
a/U	Содержание Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , %	над раствором, °С	в растворе, °С	
-	100	740	1120	
2,5	83,3	780	1080	
1,25	71,4	640	1080	
0,83	62,5	800	1090	
0,63	55,6	930	1120	
0,5	50	830	1100	
0,4	44,4	620	780	
0,3	37,5	730	780	
0,2	28,6	720	800	
0,1	16,7	760	760	
-	0	570	880	

Как видно из таблицы 4.6, все образцы способны к самостоятельному горению. Для образцов с избытком нитрата меди относительно стехиометрии (а/b>0,5) наблюдаются более высокие температуры горения (T>1000°C), чем для составов с недостатком (а/b<0,5) нитрата меди (T<900°C). Максимальные температуры горения (T≈1100°C) соответствуют образцам в интервале содержания нитрата меди 50%÷62,5% (0,5≤a/b≤0,8). Большая разница в температурах измеренных в растворе и над раствором связана с характером горения: чем меньше разница между измеренными температурами, тем более спокойный режим горения наблюдался в процессе прохождения синтеза. В случае значительного превышения температуры горения над раствором относительно температуры измеренной в растворе (при избытке нитрата меди в составе исходной реакционной смеси) — наблюдался взрывной характер горения, в случае обратной ситуации (при избытке нитрата хрома в составе исходной реакционной смеси) — горение протекало при низких температурах в режимах локальных воспламенений или тления.

В целом рост температуры в растворе на графике зависимости экспериментальной температуры горения от содержания нитрата меди (рисунок 4.9) и рост температуры на графике зависимости расчетной адиабатической температуры реакции  $T_{\rm an}$  от содержания нитрата меди 3.3) (рисунок указывают на правомерность расчетов адиабатических температур реакций для уравнения (3.9). Снижение температуры над раствором на графике зависимости экспериментальной температуры горения от содержания нитрата меди (рисунок 4.9) в сравнении с ростом температуры на графике зависимости расчетной адиабатической температуры реакции  $T_{a\pi}$  от содержания нитрата меди (рисунок 3.3) связано с взрывным характером горения, при котором термопара не успевает зафиксировать температуру газовых продуктов синтеза над раствором.

На рисунке 4.10 представлен график зависимости времени горения и общего времени процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели от содержания нитрата меди в составе исходной реакционной смеси.

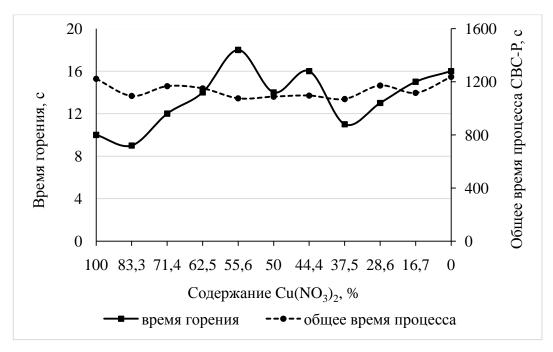


Рисунок 4.10 – Зависимость экспериментальных времени горения и общего времени процесса от относительного содержания нитрата меди

Как видно из рисунка 4.10, при уменьшении содержания нитрата меди происходит рост времени горения с достижением максимального значения при содержании нитрата меди 55,6% и последующее постепенное снижение. Также наблюдается уменьшение общего времени процесса с достижением минимальных значений при содержании нитрата меди 37,5%÷55,6% и его последующий рост. Для составов с содержанием нитрата меди 44,4%÷55,6% наблюдаются максимальные значения времени синтеза и минимальные значения времени процесса. Это указывает на то, что данные составы дольше горят, что является положительным фактором для формирования в продуктах синтеза целевой шпинели.

# 4.2.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Результаты рентгенофазового анализа и расчетов размеров кристаллитов в продуктах синтеза при различном содержании нитрата меди в составе исходной смеси представлены на рисунке 4.11 и в таблице 4.7.

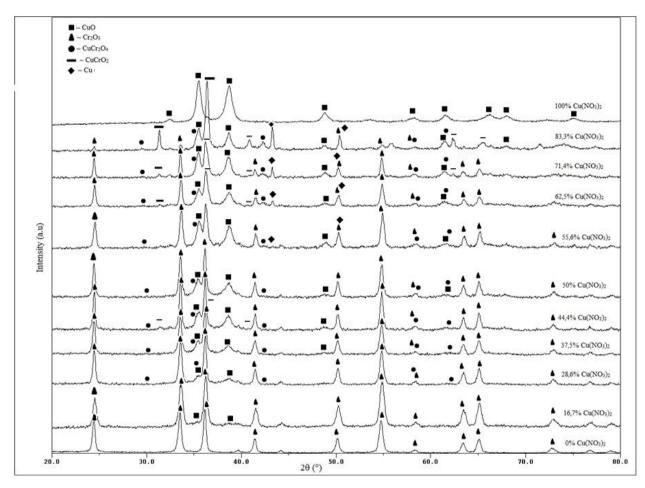


Рисунок 4.11 — Результаты рентгенофазового анализа продуктов растворного СВС меднохромовой шпинели при различном исходном содержании нитрата меди

Таблица 4.7 – Размер кристаллитов и фазовый состав продуктов растворного СВС

медно-хромовой шпинели при различном исходном содержании нитрата меди

Содержание Си(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Размер кристаллитов, нм	Фазовый состав
100	40	CuO,
83,3	40	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cu
71,4	50	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
62,5	30	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
55,6	20	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
50	30	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
44,4	50	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub>
37,5	40	$CuO, Cr_2O_3$
28,6	60	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO
16,7	60	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO
0	70	$Cr_2O_3$

Как видно из рисунка 4.11 и таблицы 4.7, при содержании нитрата меди  $83,3\% \div 16,7\%$  фазовый состав продуктов синтеза состоит из смеси простых (CuO,  $Cr_2O_3$ ) и сложных оксидов ( $2CuCrO_2=Cu_2O+Cr_2O_3$ ,  $CuCr_2O_4=CuO+Cr_2O_3$ ) меди и хрома. Из результатов видно, что шпинель

 $CuCr_2O_4$  образовалась в продуктах для составов при  $a/b \ge 0.5$ , для которых характерны более высокие температуры горения. Наличие в продуктах синтеза  $CuCrO_2$  указывает на недостаток кислорода для полного окисления меди, что приводит к образованию оксида меди (I)  $Cu_2O$ , а также на недостаточные для образования шпинели  $CuCr_2O_4$  температуры горения. Для составов с содержанием нитрата меди  $16.7\% \div 37.5\%$  в продуктах синтеза отсутствуют сложные оксиды.

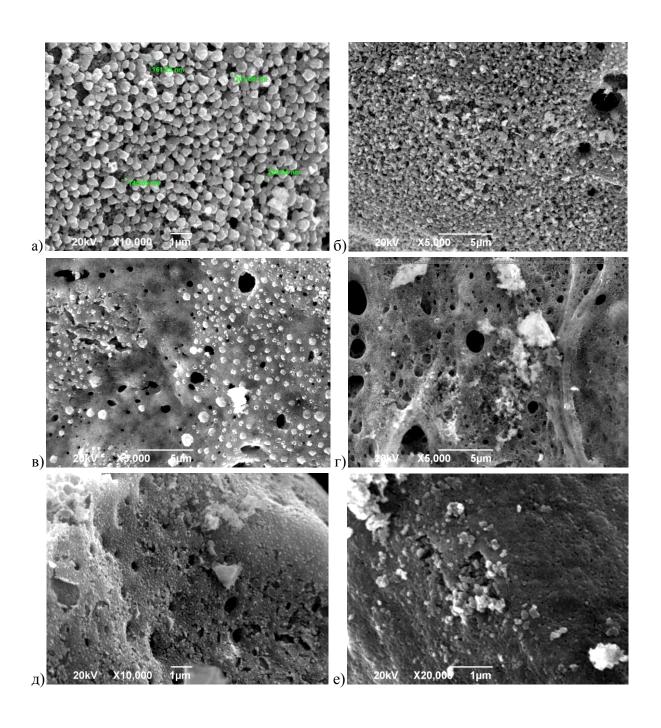
Экспериментально полученный фазовый состав продуктов синтеза вцелом соответствует теоретически рассчитанному в подразделе 3.2.2 равновесному составу продуктов синтеза с учетом образования шпинелей из оксидов при остывании после прохождения синтеза. Имеющиеся различия связаны с разницей в температурах синтеза — экспериментальной (температурой горения) и теоретически рассчитанной (адиабатической), и соответствующим различным фазовым состоянием продуктов синтеза. Разница также связана с показателем времени горения — для адиабатических условий горение протекает без учета теплопотерь, то есть за очень короткий промежуток времени, а в реальных условиях горение протекает в течение 13-18 с, когда становятся заметными тепловые потери из зоны реакции.

В проведенных экспериментах интенсивный теплообмен реакционной смеси с окружающей средой, при прохождении синтеза и при остывании после него, также влияет на фазовый состав продуктов синтеза, что не учитывалось при теоретическом расчете равновесного состава продуктов реакции.

Из таблицы 4.7 видно, что синтезированные кристаллиты являются наноразмерными (20-70 нм). Минимальные значения по размерам кристаллитов в продуктах синтеза (20÷30 нм) соответствуют интервалу 50÷62,5% содержания нитрата меди в составе исходной реакционной смеси, что связано с формированием в продуктах синтеза сложных оксидов CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CuCrO<sub>2</sub>, максимальное содержание которых в продуктах синтеза соответствует составам из данного интервала.

# 4.2.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза

На рисунке 4.12 и в таблице 4.8 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с оценкой микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при различном содержании нитрата меди в составе исходной смеси реагентов.



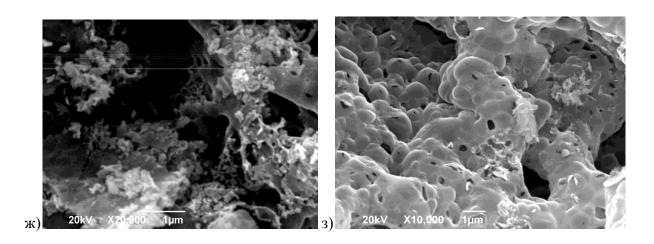


Рисунок 4.12 – Микроструктура продуктов CBC-Р медно-хромовой шпинели при различном содержании нитратов меди и хрома: a) a=100% b=0%; б) a=83,3% b=16,7%; в) a=71,4% b=28,6%; г) a=62,5% b=37,5%; д) a=50% b=50%; e) a=44,4% b=55,6%; ж) a=28,6% b=71,4%; з) a=0% b=100%.

Как видно из рисунка 4.12, при 100% содержании нитрата меди продукты синтеза представляют собой ультрадисперсные частицы CuO сферической формы (рис. 4.12 а). В области избытка нитрата меди относительно стехиометрии (a/b>0,5), происходит разрушение сферических частиц оксида меди, с образованием аморфного продукта, который состоит из оксидов меди и хрома CuO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и шпинельных оксидов – продуктов их взаимодействия. Структура образцов при содержании меди 71,4% состоит из сферических частиц оксида меди CuO, расположенных в оплавленной составляющей, состоящей ИЗ оксида хрома  $Cr_2O_3$ продуктов взаимодействия оксидов меди и хрома. При стехиометрическом соотношении нитратов (a/b=0.5) продукт синтеза представляет собой равноосные частицы с четко выраженной границей, которые собраны в конгломераты. При дальнейшем увеличении содержания нитрата хрома (a/b<0,5), в продуктах синтеза происходит рост количества перьевидных частиц оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 100% содержании нитрата хрома продукт синтеза состоит из округлых частиц  $Cr_2O_3$  с оплавленными границами, которые собраны в конгломераты. Все рассмотренные продукты растворного СВС представляют собой высокопористые спеки, которые легко разрушаются под действием внешнего воздействия.

Таблица 4.8 – Характеристика микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при изменении содержания

нитрата меди

Содержание Си(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Средний размер частиц,	Морфология продуктов синтеза	
	HM		
100	250	Сферические частицы с четко выраженной границей	
83,3	190	Сферические частицы с четко выраженной границей	
71,4	300	Округлые равноосные частицы с рыхлой составляющей между частицами	
62,5	250	Конгломераты равноосных частиц с рыхлой составляющей между частицами	
55,6	310	Конгломераты равноосных частиц с рыхлой составляющей между частицами	
50	230	Равноосные частицы с четко выраженной границей с рыхлой составляющей между частицами, собранные в высокопористые конгломераты.	
44,4	500	Рыхлая составляющая с небольшим количеством агломерированных равноосных частиц	
37,5	520	Высокопористая рыхлая составляющая	
28,6	590	Высокопористая рыхлая составляющая	
16,7	780	Перьевидная рыхлая составляющая	
0	700	Перьевидная рыхлая составляющая	

Как видно из таблицы 4.8, уменьшение содержания нитрата меди с 83,3% до 16,7% в составе исходной реакционной смеси, приводит к росту размера частиц продуктов синтеза. Из сравнения результатов таблиц 4.7 и 4.8 следует, что продукты растворного СВС медно-хромовой шпинели представляют собой наноразмерные частицы, собранные в конгломераты частиц ультрадисперсных и субмикронных размеров.

# 4.2.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза

Зависимость площади удельной поверхности продуктов синтеза от относительного содержания нитрата меди в составе исходной реакционной смеси представлена на рисунке 4.13.

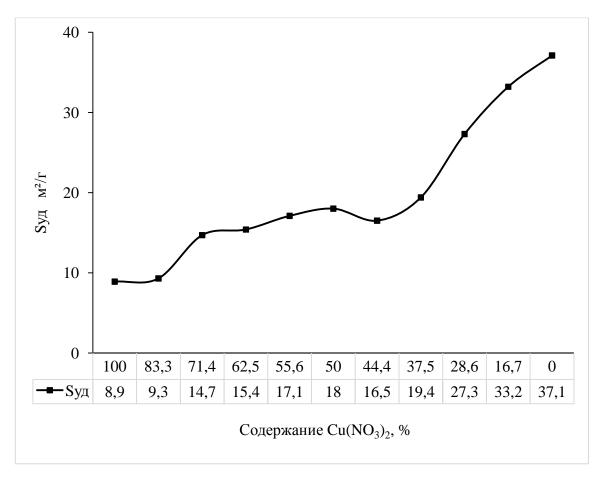


Рисунок 4.13 – Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели от содержания нитрата меди

Как видно из рисунка 4.13, при уменьшении содержания нитрата меди в составе исходной смеси с 100% до 0% площадь удельной поверхности растет с 8,9 м $^2$ /г до 37,1 м $^2$ /г. Это связанно со снижением температуры горения и ростом объема газообразных продуктов, вызванного особенностью строения молекулы нитрата хрома и особенностью строения частиц  $Cr_2O_3$ , что способствует формированию более дисперсных материалов.

# 4.2.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза

На рисунках 4.14 и 4.15 представлены полученные графики зависимости степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода от температуры нагрева исследованных образцов и от относительного содержания нитрата меди в исходной смеси реагентов.

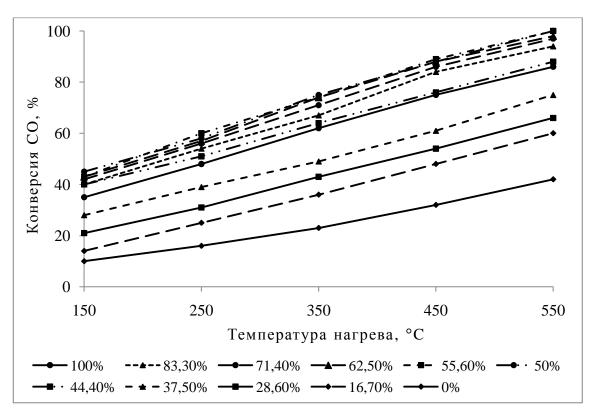


Рисунок 4.14 — Зависимость каталитической активности продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели от относительного содержания нитрата меди

Как видно из рисунка 4.14, все исследованные образцы проявили каталитическую активность в том числе при низкой температуре — 150°С. С ростом температуры нагрева и ростом содержания нитрата меди в составе исходной реакционной смеси, растет и каталитическая активность продуктов синтеза.

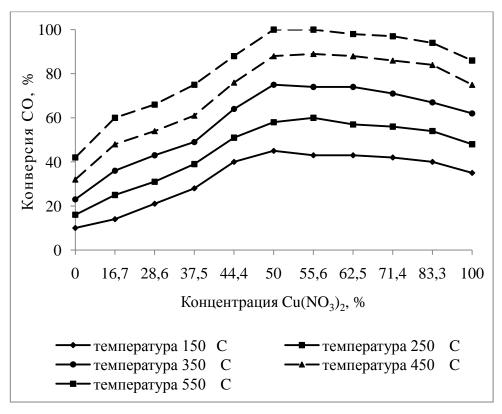


Рисунок 4.15 — Зависимость каталитической активности продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели от температуры нагрева образцов

Для образцов при  $0.1 \ge a/b \ge 0.3$ , 50% степень конверсии наблюдается при 350-450°C; 0,3\geq a/b\geq 0,4 при 250-350°C. Для образцов при a/b>0,4 степень конверсии от 55% и выше зафиксирована при 250°С. Высокая каталитическая активность соответствует составам при  $0.5 \ge a/b \ge 2.5$ , где 90% степень конверсии зафиксирована при 550°C. Наиболее высокими каталитическими свойствами обладают образцы со стехиометрическим соотношением нитратов меди и хрома (a\b=0,5) и небольшим избытком нитрата меди (а\b=0,63), где в продуктах синтеза зафиксировано максимальное (оценка интенсивности пиков фаз на дифрактограмме) содержание шпинели CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Для данных составов степень конверсии при температуре 350°C составила 75% и 74%, а при температуре 450°С составила 88% и 89% соответственно. Для дальнейших исследований был выбран образец со стехиометрическим соотношением нитратов меди и хрома (a\b=0,5).

# 4.3 Влияние кислотности реакционного раствора на параметры растворного СВС медно-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза

Изменение кислотности исходного реакционного раствора проводилось согласно уравнению (3.12) ), в соответствии с которым были рассчитаны массы реагентов на использованный для растворения реагентов объем дистиллированной воды в 50 мл. В таблице 4.9 представлены значения масс реагентов (окислителей и горючего) в граммах, и использованный объем концентрированной азотной кислоты в мл.

Таблица 4.9 – Значения масс реагентов в граммах и использованный объем

концентрированной азотной кислоты в мл.

Массы исхо	одных компоненто	Использованный	Значение	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Мочевина СО(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	объем азотной кислоты HNO <sub>3</sub> , мл	кислотности реакционного раствора, рН
2,4	8	4,8	0	2,7
2,4	8	4,8	0,3	2,5
2,4	8	4,8	0,6	2,3
2,4	8	4,8	0,9	2,1

# 4.3.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения

В таблице 4.10 и на рисунке 4.16 приведены результаты по экспериментально измеренным максимальным температурам реакций растворного СВС медно-хромовой шпинели для составов с различным показателем кислотности исходного реакционного раствора согласно таблице 4.9.

Таблица 4.10 – Значения экспериментальных температур растворного СВС медно-

хромовой шпинели при изменении кислотности исходного раствора

	<u> </u>	
Значение кислотности		
реакционного раствора, рН	Максимальная темі	пература горения
	над раствором, °С	в растворе, °С
2,7	830	1100
2,5	810	1050
2,3	770	980
2,1	750	940

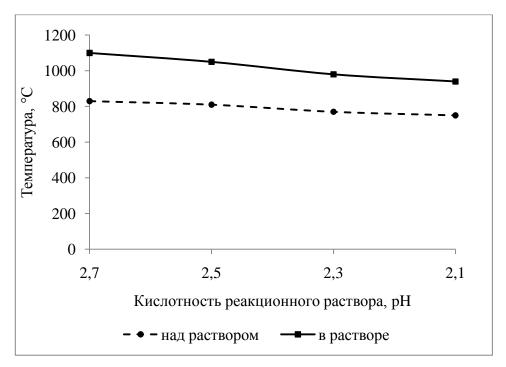


Рисунок 4.16 — Зависимость экспериментальных температур горения растворного CBC медно-хромовой шпинели от значений кислотности реакционного раствора

Как видно из таблицы 4.10, все образцы способны к самостоятельному горению, то есть для них возможно прохождение реакции синтеза в режиме растворного СВС. При увеличении кислотности происходит незначительное снижение температур горения в растворе с 1100 °C до 940 °C, и с 830 °C до 750 °C над раствором. График зависимости экспериментальной температуры горения (рисунок 4.16) в целом совпадает с графиком зависимости расчетной адиабатической температуры реакции  $T_{\rm ag}$  (рисунок 3.11). Разница в значениях температур связана с тем, что эксперимент проводился в условиях, которые не являются адиабатическими.

На рисунке 4.17 представлен график зависимости времени горения и общего времени процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели от значений показателя кислотности исходного реакционного раствора.

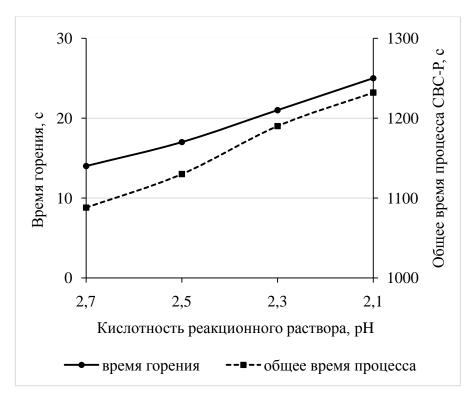


Рисунок 4.17 — Зависимость экспериментальных времени горения и общего времени процесса растворного СВС медно-хромовой шпинели при изменении кислотности реакционного раствора

Как видно из рисунка 4.17, при увеличении кислотности реакционного раствора происходит рост времени горения и общего времени процесса с достижением максимального значения 25 с и 1232 с, соответственно, при Это связано, согласно уравнению (3.11), с ростом объема газообразных продуктов синтеза, образующихся при окислении мочевины кислородом, выделяющимся в результате разложении азотной кислоты, что приводит к снижению температур горения (рисунок 4.16), что способствует протеканию горения более продолжительное время и в более спокойном фактором режиме, что является положительным ДЛЯ синтеза наноструктурных материалов.

# 4.3.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Результаты рентгенофазового анализа образцов и расчетов размеров кристаллитов при различных значениях показателя кислотности исходного реакционного раствора представлены на рисунке 4.18 и в таблице 4.11.

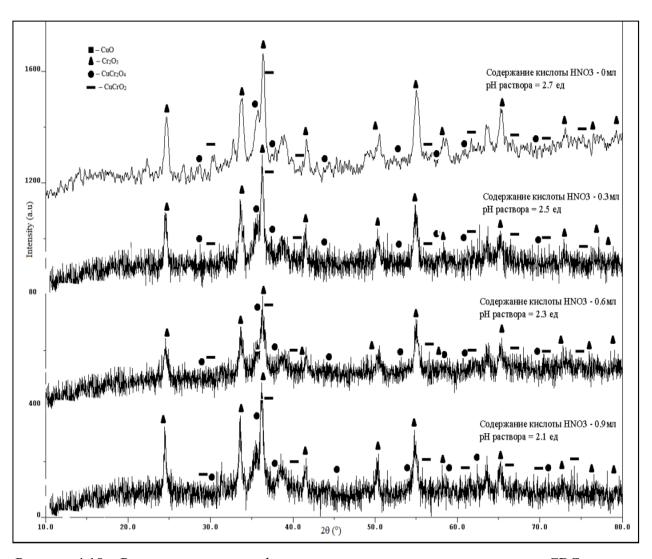


Рисунок 4.18 — Результаты рентгенофазового анализа продуктов растворного СВС меднохромовой шпинели при изменении кислотности исходного реакционного раствора

Таблица 4.11 — Размер кристаллитов и фазовый состав продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при изменении кислотности исходного реакционного

раствора

<u>1</u>		
Значение кислотности реакционного раствора, рН	Размер кристаллитов, нм	Фазовый состав продуктов горения
2,7	30	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2,5	30	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2,3	30	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2,1	20	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Как видно из рисунка 4.18 и таблицы 4.11, фазовый состав продуктов синтеза для всех образцов состоит из смеси простых (CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и сложных оксидов (2CuCrO<sub>2</sub>=Cu<sub>2</sub>O+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=CuO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) меди и хрома. Наличие в продуктах синтеза CuCrO<sub>2</sub> указывает на недостаток кислорода воздуха в зоне реакции. Из результатов видно, что целевая шпинель CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

образовалась в продуктах всех исследованных составов. Максимальное ее содержание (оценка интенсивности пиков фаз на дифрактограмме) соответствует образцу при pH=2,1.

Экспериментально полученный фазовый состав продуктов синтеза в целом соответствует теоретически рассчитанному равновесному составу продуктов синтеза с учетом образования шпинелей из оксидов при остывании. Имеющиеся различия в фазовом составе связаны с показателем времени горения, а также разницей в температурах экспериментальной и теоретически рассчитанной, и соответствующим различием состава продуктов синтеза.

Из таблицы 4.11 видно, что синтезированные кристаллиты являются наноразмерными (20-30 нм). Наблюдается уменьшение размера частиц при увеличении использованного объема азотной кислоты, что вызвано ростом объема газообразных продуктов синтеза, образующихся при окислении мочевины кислородом, выделяющимся в результате разложении азотной кислоты согласно уравнению (3.11), что приводит к формированию более дисперсных продуктов синтеза.

# 4.3.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза

На рисунке 4.12 и в таблице 4.8 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с оценкой микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при различной кислотности начального реакционного раствора.

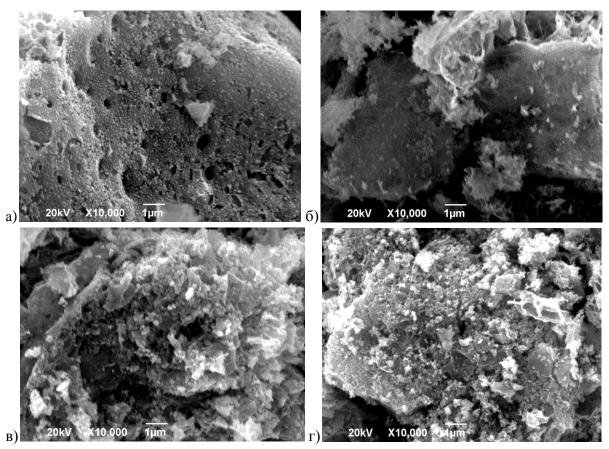


Рисунок 4.19 — Микроструктура продуктов СВС-Р медно-хромовой шпинели при различном содержании азотной кислоты: а) pH=2,7; б) pH=2,5; в) pH=2,3; г) pH=2,1.

Как видно из рисунка 4.19, при росте кислотности реакционного раствора рН=2,7→рН=2,1 продукты синтеза представляют собой равноосные частицы с четко выраженной границей и аморфной составляющей между собраны В конгломераты. При pH=2,1ними, которые структура синтезированного продукта представляет собой однородные сферические частицы с четко выраженной границей и наличием небольшой доли аморфной составляющей. Все продукты растворного СВС медно-хромовой шпинели представляют собой высокопористые спеки, которые легко разрушаются под действием внешнего воздействия.

Таблица 4.12 – Характеристика микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при изменении кислотности

исходного раствора

Значение			
эначение	Средний		
кислотности	размер	Морфология продуктов синтеза	
реакционного	частиц,	тчорфология продуктов синтеза	
раствора, рН	HM		
2.7	2,7 230	Равноосные частицы с аморфнойсоставляющей между	
Δ, 1		частицами, собранные в высокопористые конгломераты.	
2,5	120	Конгломераты равноосных частиц с аморфной	
2,3	120	составляющей между частицами	
2,3	140	Конгломераты равноосных частиц с аморфной	
2,3	140	составляющей между частицами	
2,1 110		Сферические частицы	

Как видно из таблицы 4.12, увеличение кислотности реакционного раствора приводит к уменьшению размера частиц продуктов синтеза. Из сравнения результатов таблиц 4.11 и 4.12 следует, что продукты растворного СВС медно-хромовой шпинели при изменении кислотности реакционного раствора, представляют собой наноразмерные частицы, собранные в конгломераты частиц ультрадисперсных размеров.

# 4.3.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза

Зависимость площади удельной поверхности продуктов синтеза от содержания азотной кислоты в составе исходной реакционной смеси представлена на рисунке 4.20.

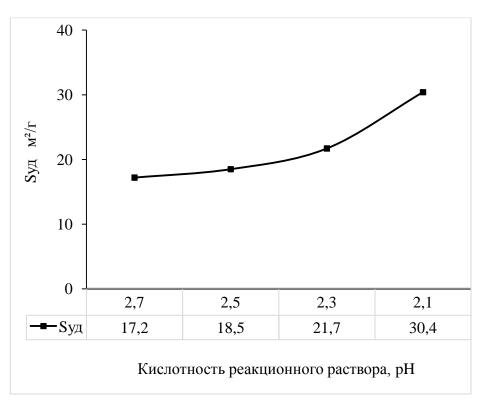


Рисунок 4.20 — Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного CBC от содержания азотной кислоты в составе исходной реакционной смеси

Как видно из рисунка 4.20, с увеличением содержания азотной кислоты в составе реакционного раствора, наблюдается рост площади удельной поверхности образцов с 17,2 м<sup>2</sup>/г до 30,4 м<sup>2</sup>/г. Это вызвано ростом объема газообразных продуктов и более низкими температурами горения, что способствует разрушению конгломератов частиц и образованию более дисперсных продуктов синтеза.

#### 4.3.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза

Результаты зависимости степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода от температуры нагрева образцов и от кислотности исходного реакционного раствора представлены на рисунках 4.21 и 4.22.

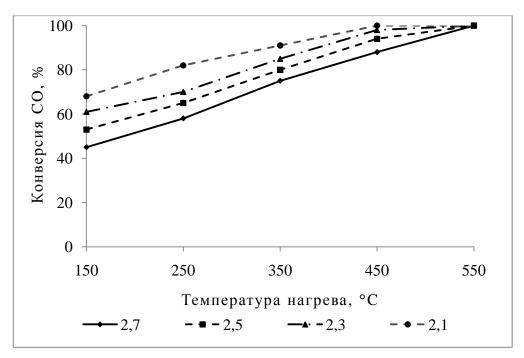


Рисунок 4.21 — Зависимость каталитической активности продуктов растворного CBC медно-хромовой шпинели от температуры нагрева образцов

Как видно из рисунка 4.21, все исследованные образцы с различным показателем кислотности реакционного раствора проявили каталитическую активность, в том числе при низкой температуре — 150°C. Каталитическая активность продуктов синтеза возрастает с ростом температуры нагрева.

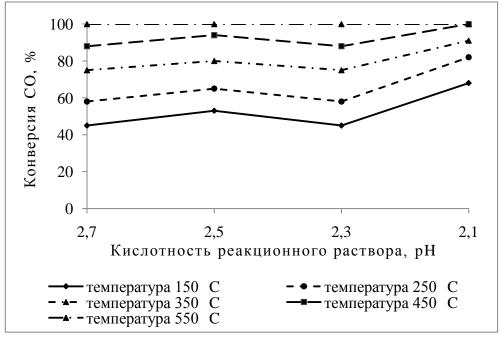


Рисунок 4.22 — Зависимость каталитической активности продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели при различной кислотности исходного раствора

Все исследованные образцы проявили высокую каталитическую активность: при температуре 550°С степень конверсии составила 100%. Для составов с  $pH \le 2,5$ , степень конверсии 50% и выше наблюдается при температуре нагрева от 150°С. Для образцов с  $pH \le 2,3$  при 250°С степень конверсии составила более 70%. Для составов с  $2,3 \le pH \le 2,5$  степень конверсии при 450°С составила более 90%. Наиболее высокой активностью обладает состав при pH = 2,1. Для него степень конверсии при 150°С составила 68%, а при 350°С – 91%. Также для данного образца характерно максимальное содержание в его составе целевой шпинели  $CuCr_2O_4$  и наиболее высокое значение площади удельной поверхности. Данный состав был выбран для дальнейших исследований.

# 4.4 Влияние температуры прокалки после синтеза на свойства продуктов растворного СВС

Влияние температуры прокалки на свойства продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели проводили для образца со следующими параметрами исходного реакционного раствора:  $\phi$ =1,2; a\b=0,5; кислотность pH=2,1. Образцы были прокалены при температурах: 550°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1050°C. Время прокалки 1 час.

Далее представлены результаты изучения физико-химических свойств продуктов синтеза после прокалки.

#### 4.4.1 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Результаты рентгенофазового анализа и расчеты размеров кристаллитов образцов после прокалки при различной температуре представлены на рисунке 4.23 и в таблице 4.13.

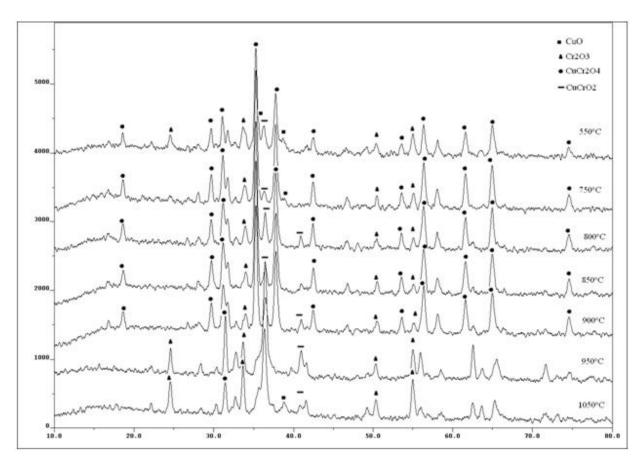


Рисунок 4.23 — Результаты рентгенофазового анализа продуктов растворного СВС после прокалки при различных температурах.

Таблица 4.13 – Размеры кристаллитов и фазовый состав продуктов растворного

СВС медно-хромовой шпинели после прокалки при различных температурах.

Температура прокалки,°С	Размер кристаллитов, нм	Фазовый состав
550	50	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
750	30	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
800	30	CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
850	40	CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
900	50	CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
950	30	CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1050	30	CuO, CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

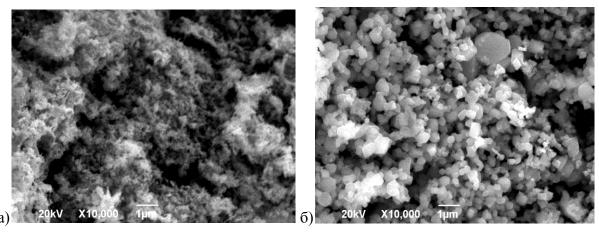
Как видно из рисунка 4.23 и таблицы 4.13, фазовый состав образцов состоит из смеси простых (CuO,  $Cr_2O_3$ ) и сложных оксидов (2CuCrO<sub>2</sub>=Cu<sub>2</sub>O+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=CuO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) меди и хрома. Из рисунка 4.23 видно, что при увеличении температуры прокалки 550°С $\rightarrow$ 800°С, оксид меди CuO вступает во взаимодействие с оксидом хрома  $Cr_2O_3$  с образованием  $CuCrO_2$  и  $CuCr_2O_4$  (см. рисунок 4.23). В интервале температур прокалки 800°С÷900°С фазовый состав продуктов состоит из смеси  $CuCrO_2$  и  $CuCr_2O_4$  и

примеси Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температуре прокалки выше 900°C начинаются процессы температурного распада  $CuCr_2O_4$  с образованием  $CuCrO_2$  и  $Cr_2O_3$ , а при температуре 1050°C в составе образцов появляется CuO – продукт распада CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Также, при росте температуры прокалки с 850°C наблюдается (оценка интенсивности ПИКОВ фаз на дифрактограмме) увеличение содержания в составе образцов CuCrO<sub>2</sub>, при одновременном уменьшении содержания CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Максимальное содержание CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (оценка интенсивности пиков фаз на дифрактограмме) соответствует образцу прокаленного при 850°C.

Из таблицы 4.13 видно, что синтезированные кристаллиты являются наноразмерными (30-50 нм) и прокалка слабо влияет на их размер. Однако, при увеличении температуры прокалки 550°С→750°С наблюдается снижение размера кристаллитов 50 нм→30 нм; далее при увеличении температуры прокалки 750°С→900°С растет размер кристаллитов 30 нм→50 нм; при 950°С происходит уменьшение размера кристаллитов до 30 нм. Изменение размеров кристаллитов связано с фазовыми переходами и образованием новых соединений в составе изученных образцов.

# 4.4.2 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза

На рисунке 4.24 и в таблице 4.14 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с оценкой микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели после прокалки при различных температурах.



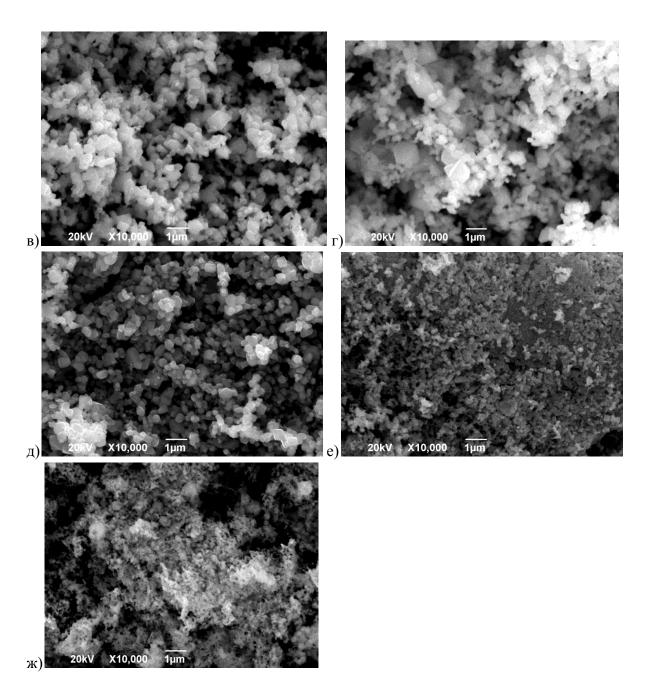


Рисунок 4.24 — Микроструктура продуктов СВС-Р после прокалки при различных температурах: а) 550°С; б) 750°С; в) 800°С; г) 850°С; д) 900°С; е) 950°С; ж) 1050°С.

Как видно из рисунка 4.24, прокалка положительно влияет на структуру порошков медно-хромовой шпинели. После прокалки при 550°C структура визуально представляет собой равноосные частицы с рыхлой составляющей между ними. В интервале температур прокалки 750°C÷950°C структура образцов представляет собой ограненные кристаллы с четко выраженной границей, которые собраны в высокопористые конгломераты. После прокалки при температуре 1050°C структура образца состоит из

равноосных частиц с рыхлой составляющей между ними, что указывает на процессы распада соединений, которые сформировались в образцах при прокалке 750°C÷950°C.

Таблица 4.14 – Характеристика микроструктуры и и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели после прокалки при различных

температурах.

температурах.	α v		
Температура	Средний	Морфология продуктов синтеза	
прокалки	размер		
продуктов	частиц,		
синтеза,°С	HM		
550	120	Конгломераты равноосных частиц с рыхлой составляющей	
330	120	между частицами	
750	150	Ограненные кристаллы собранные в высокопористые	
750	130	конгломераты	
800	170	Ограненные кристаллы собранные в высокопористые	
800		конгломераты	
850	220	Ограненные кристаллы собранные в высокопористые	
830	230	конгломераты	
900	200	Ограненные кристаллы собранные в высокопористые	
900	200	конгломераты	
950	130	Ограненные кристаллы собранные в высокопористые	
930		конгломераты	
1050	120	Конгломераты равноосных частиц с рыхлой составляющей	
1050	120	между частицами	

Как видно из таблицы 4.14, увеличение температуры прокалки незначительно влияет на размер частиц. Из сравнения результатов таблиц 4.13 и 4.14 следует, что продукты растворного СВС медно-хромовой шпинели после прокалки при различной температуре, представляют собой наноразмерные частицы, собранные в ультрадисперсные конгломераты частиц.

# 4.4.3 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза

Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели от температуры прокалки представлена на рисунке 4.25.

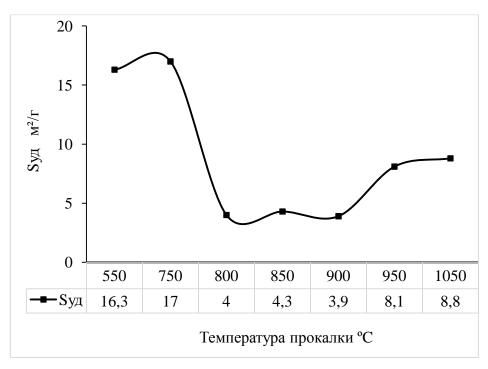


Рисунок 4.25 – Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного CBC от температуры прокалки

Как видно из рисунка 4.25, площадь удельной поверхности уменьшается с 16,3 м $^2$ /г до 4,0 м $^2$ /г, при увеличении температуры прокалки с 550°C до 800°C. В интервале температур прокалки 800°C÷900°C значение площади удельной поверхности практически не изменяется и равно  $\approx$  4,0 м $^2$ /г. Данное снижение связано с изменением структуры материала: спекание частиц и формирование кристаллов с четко выраженной границей. При дальнейшем увеличение температуры прокалки с 900°C до 1050°C происходит рост площади удельной поверхности с 3,9 м $^2$ /г до 8,8 м $^2$ /г, что связано с одновременным протеканием процессов спекания частиц и разрушения кристаллов с образованием рыхлой структурной составляющей, что приводит к увеличению общей дисперсности частиц.

# 4.4.4 Определение каталитической активности продуктов синтеза

Результаты зависимостей степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода от температуры нагрева и от температуры прокалки образцов представлены на рисунках 4.26 и 4.27.

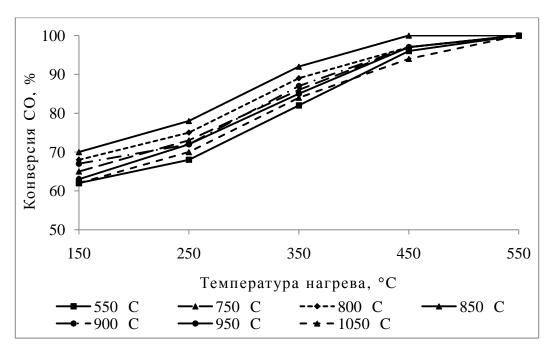


Рисунок 4.26 – Зависимость степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода, от температуры нагрева, для образцов после прокалки при различных температурах

Как видно из рисунка 4.26, все исследованные образцы с различным режимом прокалки проявили каталитическую активность, в том числе при низкой температуре — 150°C. Каталитическая активность продуктов синтеза возрастает с ростом температуры нагрева.

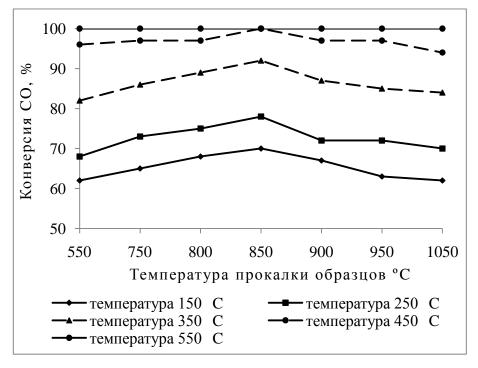


Рисунок 4.27 – Зависимость степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода, от температуры прокалки образцов.

Из рисунка 4.27 видно, что увеличение температуры прокалки оказывает положительное влияние на каталитическую активность: 60% степень конверсии наблюдается при температуре нагрева 150°С; 82% — при температуре 350°С. Наилучшие результаты показали образцы прокаленные в интервале 800°С÷900°С, для них при температуре 350°С степень конверсии составила около 90%, а при температуре 450°С — 97%. Наилучший результат наблюдался для образца прокаленного при температуре 850°С. Для него степень конверсии при температуре 350°С составила 97%, а при 450°С — 100%. Фазовый состав данного образца состоит из шпинельных оксидов СиСт<sub>2</sub>О<sub>4</sub> и СиСтО<sub>2</sub> с примесью оксида хрома Ст<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, что указывает на важную роль сложных оксидов меди и хрома в процессе каталитического окисления СО. Этот состав был выбран для изучения влияния времени прокалки на свойства.

# 4.5 Влияние времени прокалки после синтеза на свойства продуктов растворного CBC

Влияние температуры прокалки на свойства готовых продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели проводили для состава со следующими параметрами исходного реакционного раствора: φ=1,2; a\b=0,5; рН раствора=2,1; температура прокалки 850°С. Время прокалки составило: 6 часов; 12 часов; 18 часов; 24 часа.

#### 4.5.1 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Результаты рентгенофазового анализа расчетанные размеры кристаллитов образцов с различным временем прокалки, представлены на рисунке 4.28 и в таблице 4.15.

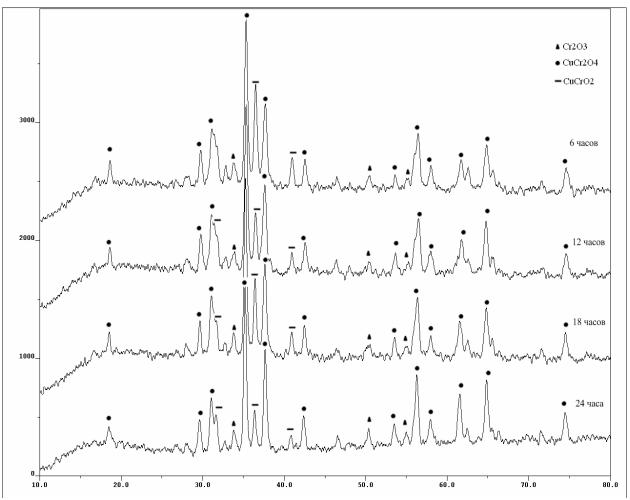


Рисунок 4.28 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов растворного СВС меднохромовой шпинели с различным временем прокалки

Таблица 4.15 – Размеры кристаллитов и фазовый состав продуктов растворного

СВС медно-хромовой шпинели с различным временем прокалки

Время прокалки продуктов синтеза, час	Размер кристаллитов,нм	Фазовый состав продуктов горения		
6	50	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .		
12	30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .		
18	50	CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
24	40	CuCrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		

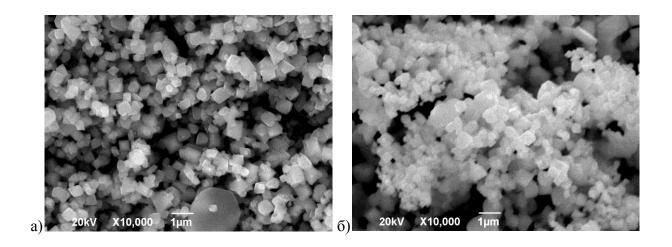
Как видно из рисунка 4.28 и таблицы 4.15, фазовый состав исследованных образцов состоит из смеси оксида хрома  $Cr_2O_3$  и сложных оксидов меди и хрома CuCrO2, CuCr2O4. При анализе соотношения пиков интенсивностей на дифрактограммах видно, что при увеличении времени прокалки с 6 часов до 24 часов в составе образцов содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> почти не изменяется, а содержание CuCrO2 уменьшается с одновременным ростом содержания CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Это изменение связано с процессом окисления Cu<sub>2</sub>O до

оксида меди (II) CuO. Максимальное содержание шпинели  $CuCr_2O_4$  (оценка интенсивности пиков фаз на дифрактограмме) 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 прокалки слабо различался.

Из таблицы 4.15 видно, что синтезированные кристаллиты являются наноразмерными (30-50 нм) и время прокалки не оказывает сильного влияния на размер частиц продуктов. При увеличении времени прокалки с 6 часов до 12 часов наблюдается изначально снижение размера кристаллитов 50 нм→30 нм; далее при увеличении времени прокалки с 12 часов до 18 часов растет размер кристаллитов 30 нм→50 нм; при увеличении времени прокалки с 18 часов до 24 часов происходит уменьшение размера кристаллитов 50 нм→40 нм. Изменение размеров кристаллитов связано с изменением фазового состава прокаленных образцов.

#### 4.5.2 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза

На рисунке 4.29 и в таблице 4.16 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с оценкой микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели с различным временем прокалки.



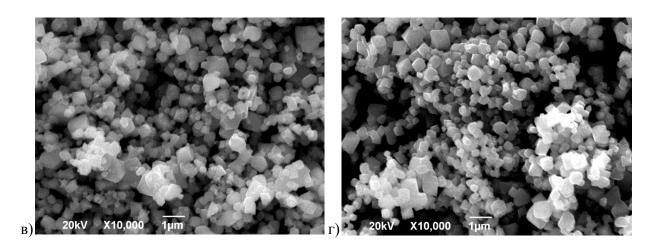


Рисунок 4.29 — Микроструктура продуктов СВС-Р с различным временем прокалки: а) 6 часов; б) 12 часов; в) 18 часов; г) 24 часа.

Как видно из рисунка 4.24, изменение времени прокалки не приводит к визуальному изменению структуры продуктов синтеза. У всех изученных образцов структура представляет собой смесь ограненных кристаллов и сферических частиц, которые собраны в высокопористые конгломераты.

Таблица 4.16 – Характеристика микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели с различным временем прокалки

Время	Средний	едно промовон шиниет е разли півля временем промани
прокалки	размер	Морфология продуктов синтеза
продуктов	частиц,	морфология продуктов синтеза
синтеза, час	HM	
6	190	Ограненные кристаллы и сферические частицы,
6		собранные в высокопористые конгломераты
12	330	Ограненные кристаллы и сферические частицы,
12		собранные в высокопористые конгломераты
18	230	Ограненные кристаллы и сферические частицы,
10		собранные в высокопористые конгломераты
24	210	Ограненные кристаллы и сферические частицы,
24	210	собранные в высокопористые конгломераты

Из результатов таблицы 4.16 видно, что увеличение времени проведения прокалки приводит к уменьшению размера частиц продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели. Из сравнения результатов таблиц 4.15 и 4.16 следует, что продукты растворного СВС медно-хромовой шпинели после прокалки с различным временем выдержки, представляют

собой наноразмерные частицы, собранные в конгломераты частиц ультрадисперсных размеров.

#### 4.5.3 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза

Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели от времени прокалки представлена на рисунке 4.30.



Рисунок 4.30 – Площадь удельной поверхности образцов с различным временем прокалки

Из рисунка 4.30 видно, что с увеличением времени прокалки образцов наблюдается рост площади удельной поверхности продуктов синтеза с 1,1  $\,\mathrm{M}^2/\Gamma$  до 7,0  $\,\mathrm{M}^2/\Gamma$ . Данный рост связан с изменением фазового состава образцов - уменьшением содержания  $\mathrm{CuCrO}_2$  при одновременном росте содержания в составе образцов  $\mathrm{CuCr}_2\mathrm{O}_4$ , что приводит к изменению структуры и размера кристаллитов в исследуемых образцах.

#### 4.5.4 Определение каталитической активности продуктов синтеза

Результаты зависимостей степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода от температуры нагрева и от времени прокалки образцов представлены на рисунках 4.31 и 4.32.

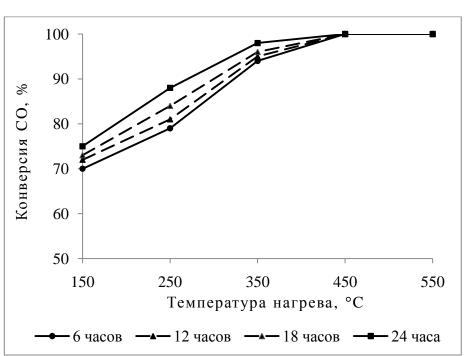


Рисунок 4.31 — Зависимость степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода, от температуры нагрева, для образцов с различным временем прокалки

Как видно из рисунка 4.31, все исследованные образцы с различным режимом прокалки проявили каталитическую активность, в том числе при низкой температуре — 150°C. Каталитическая активность продуктов синтеза возрастает с ростом температуры нагрева.

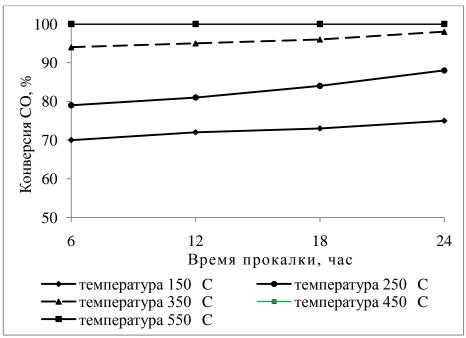


Рисунок 4.32 – Зависимость степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода, от времени прокалки

образцов 70% Для исследованных 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 250°C составила более 80%, а при 350°C – более 95%. Рост каталитической активности связан с ростом (оценка интенсивности пиков фаз на дифрактограмме) содержания в составе исследуемых образцов шпинели CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что указывает на важную роль последней в протекании процесса окисления СО. Наиболее высокой каталитической активностью обладает состав, прокаленный при 24 часах с максимальным (оценка интенсивности пиков фаз на дифрактограмме) содержанием CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Фазовый состав данного образца: хромит меди –88% по массе, оксид хрома -12% по массе (сравнение интенсивности пиков целевых фаз на дифрактограмме с пиками интенсивности эталонного образца). Для него степень конверсии при 250°C составила 88%, при 350°C – Это 98%, при 450°C -100%. является наилучшим показателем каталитической активности среди всех изученных в данной работе образцов медно-хромовой шпинели полученных методом растворного СВС.

На рисунке 4.33 представлены результаты сравнения каталитической активности образца медно-хромовой шпинели полученного методом растворного СВС (88% Cu-Cr-O/12%  $Cr_2O_3$ ) и промышленных нанесенных катализаторов 0,05  $Pd/Al_2O_3$  и 0,5  $Pd/Al_2O_3$ .

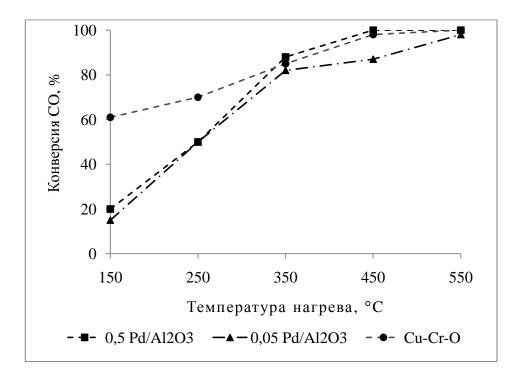


Рисунок 4.33 – График сравнения каталитической активности катализатора CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> полученного растворным CBC с активностью промышленных катализаторов

Как видно из рисунка 4.33, катализатор 88% Cu-Cr-O/12%  $Cr_2O_3$  при низких температурах (150÷250°C) превосходит по свойствам промышленные катализаторы 0,05  $Pd/Al_2O_3$  и 0,5  $Pd/Al_2O_3$ , а при высоких температурах нагрева (350÷550°C) обладает практически одинаковой каталитической активностью с промышленным катализатором 0,5  $Pd/Al_2O_3$ . Разница в каталитической активности в интервале низких температур связана с тем, что в эксперименте катализатор 88% Cu-Cr-O/12%  $Cr_2O_3$  использовался в виде порошка, а катализаторы сравнения — в виде нанесенного на инертные носители слоя активного вещества (Pd) различной массы. Из полученных результатов видно, что катализатор 88% Cu-Cr-O/12%  $Cr_2O_3$  может быть рекомендован для применения на транспорте и в промышленности.

#### 4.6 Выводы

- 1. Изучено влияние на процесс растворного СВС медно-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза следующих условий приготовления горючее/окислитель; исходных реакционных растворов: соотношение относительное содержание нитратов меди и хрома; изменение кислотности реакционного раствора. Установлено, что оптимальным составом для синтеза медно-хромовой шпинели методом растворного СВС является состав с соотношение горючее/окислитель  $\varphi = 1,2;$ соотношение нитратов  $Cu(NO_3)_2/Cr(NO_3)_3=1/2$ ; показатель кислотности реакционного раствора pH=2,1.
- 2. Установлено, что прокалка продуктов растворного СВС меднохромовой шпинели приводит к формированию более упорядоченной структуры и росту содержания шпинельных оксидов. Оптимальная температура прокалки — 850°С, время прокалки — 24 часа. Проведение прокалки при этих условиях позволило получить наноструктурный композитный порошок хромита меди (около 88% по массе) с примесью оксида хрома (около 12% по массе).
- 3. Экспериментально полученный фазовый состав продуктов синтеза в целом соответствует теоретически рассчитанному равновесному составу продуктов синтеза с учетом образования шпинелей из оксидов при остывании после синтеза. Имеющиеся различия связаны с разницей в температурах синтеза экспериментальной (температурой горения) и теоретически рассчитанной (адиабатической), и соответствующим различным фазовым состоянием продуктов синтеза.
- 4. Исследована каталитическая активность продуктов растворного СВС медно-хромовой шпинели в реакции окисления монооксида углерода (СО), в зависимости от состава исходных реакционных растворов, температуры и времени прокалки 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  $(150^{\circ}\text{C})$ . Наилучшей каталитической активностью обладает образец состава: хромит меди — около 88% по массе, оксид хрома — около 12% по массе. Он имеет относительно высокую площадь удельной поверхности  $(7 \text{ м}^2/\text{г})$ , и высокую каталитическую активность (степень конверсии 98%) при низкой температуре  $(300^{\circ}\text{C})$ .

### 5 РАСТВОРНЫЙ СВС НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЬ-ХРОМОВОЙ ШПИНЕЛИ

В данной главе представлены результаты экспериментального изучения возможности прохождения в режиме растворного СВС рассчитанных в главе 3 окислительно-восстановительных реакций синтеза никель-хромовой шпинели.

В проведенных экспериментах было изучено влияние на закономерности горения и свойства получаемых продуктов следующих условий приготовления исходных реакционных растворов: соотношение горючее/окислитель, относительное соотношение нитратов никеля и хрома; кислотность исходного реакционного раствора. Определены оптимальные условия синтеза порошка никель-хромовой шпинели методом растворного СВС.

# 5.1 Влияние содержания горючего в исходном реакционном растворе на параметры процесса растворного СВС и физико-химические свойства продуктов синтеза

В соответствии с уравнением (3.20) и значениями, приведенными в таблице 3.5, были рассчитаны массы исходных компонентов при изменении содержания мочевины от  $\phi$ =0,3 до  $\phi$ =4,05. Результаты расчетов представлены в таблице 5.1 для использованного объема дистиллированной воды 50 мл.

Образец с 28% массовым содержанием мочевины соответствует стехиометрическому составу  $\phi$ =1 согласно уравнению (3.20).

Таблица 5.1 — Значения масс горючего и окислителей в граммах и соответствующие ему значения коэффициента ф и массовых % для уравнения (3.20)

синтеза никель-хромовой шпинели

Массы ис:	ходных компоненто			
Нитрат никеля	Нитрат хрома	Мочевина	φ	Количество
$Ni(NO_3)_2*3H_2O$	$Cr(NO_3)_3*9H_2O$	$CO(NH_2)_2$		мочевины, %
2,9	8	1,3	0,3	10
2,9	8	2,8	0,75	20
2,9	8	4,2	1	28
2,9	8	4,7	1,2	30
2,9	8	7,3	1,8	40
2,9	8	11	2,7	50
2,9	8	16,4	4,05	60

#### 5.1.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения

В таблице 5.2 и на рисунке 5.1 приведены результаты по экспериментально измеренным максимальным температурам реакций растворного СВС никель-хромовой шпинели для рассчитанных составов.

Таблица 5.2 – Значения экспериментальных температур растворного СВС никель-

хромовой шпинели при изменении соотношения горючее/окислитель

(0)	Количество	Максимальная температура горени			
φ	мочевины CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , %	над раствором, °С	в растворе, °С		
0,3	10	нет горения	нет горения		
0,75	20	290	740 760 1060		
1	28	790			
1,2	30	1080			
1,8	40	810	700		
2,7	50	630	580		
4,05	60	нет горения	нет горения		

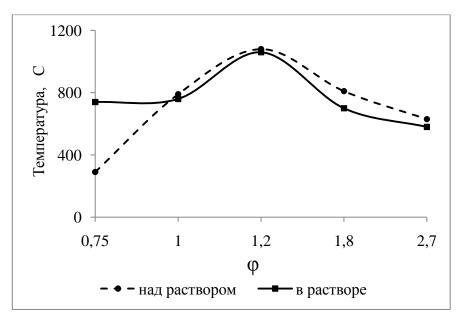


Рисунок 5.1 – Зависимость экспериментальных температур горения от соотношения горючее/окислитель для процесса растворного CBC никель-хромовой шпинели

Как видно из таблицы 5.2, топливо-бедные смеси от ф≤0,3 и топливо- $\varphi \ge 4.05$ , способны смеси OT не самовоспламенению К горению. Прохождение самостоятельному синтеза никель-хромовой шпинели в режиме растворного CBC возможно для составов при  $0.75 \le \phi \le 2.7$ . В этом интервале значений при росте ф наблюдается рост температур горения с достижением максимального значения при  $\phi=1,2$ , а затем их при  $1,2 < \varphi \leq 2,7$ вызванное недостатком кислорода необходимого для полного окисления мочевины.

Если сравнить результаты экспериментально измеренных температур горения (рисунок 5.1) и теоретически рассчитанных адиабатических температур  $T_{an}$  (рисунок 3.7), то видно, что при  $\phi \le 1,2$  характер изменения температур одинаков (рост температур при увеличении  $\phi$ ), но при  $\phi > 1,2$ характер изменения становится различным значения расчетной адиабатической температуры продолжают расти, a значения экспериментально измеренной температуры начинают снижаться. связано с недостатком кислорода воздуха в зоне реакции, что препятствует процессу полного окисления мочевины согласно уравнению (3.20).

На рисунке 5.2 представлен график зависимости времени горения и общего времени процесса растворного СВС никель-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель в составе исходной реакционной смеси.

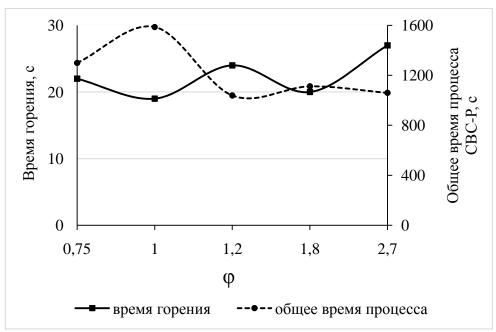


Рисунок 5.2 — Зависимость времени горения и общего времени процесса растворного CBC никель-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

Как видно из рисунка 5.2, при увеличении содержания мочевины в составе исходной реакционной смеси происходит уменьшение общего времени процесса со стадиями нагрева и горения с достижением минимального значения 1039 с при φ=1,2, а также уменьшение времени горения с достижением минимального значения 19 с при φ=1. Состав при φ=1,2 горит несколько медленнее остальных и с достижением максимальной температуры горения (рисунок 5.1), что является положительным фактором для получения в продуктах синтеза целевой шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Рост времени горения при φ>1,8 вызван процессом сгорания углерода, который образуется в результате разложения мочевины.

#### 5.1.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Результаты рентгенофазового анализа образцов и расчетов размеров кристаллитов при различных соотношениях горючее/окислитель в составе исходной смеси реагентов представлены на рисунке 5.3 и в таблице 5.3.

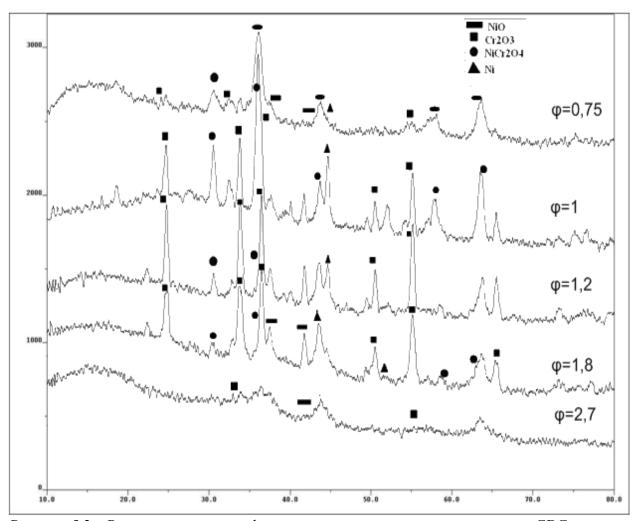


Рисунок 5.3 — Результаты рентгенофазового анализа продуктов растворного СВС никельхромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель в составе исходной реакционной смеси.

Таблица 5.3 — Размер кристаллитов и фазовый состав продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель

φ	Размер кристаллитов, нм	Фазовый состав продуктов
0,75	20	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni, NiO
1	10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni
1,2	30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni
1,8	40	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni, NiO
2,7	30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni, NiO

Как видно из рисунка 5.3 и таблицы 5.3, фазовый состав продуктов синтеза представляет собой смесь никеля – Ni, оксида никеля – NiO, оксида хрома —  $Cr_2O_3$  и шпинели —  $NiCr_2O_4$  — продукта взаимодействия оксидов  $NiO_3$ и  $Cr_2O_3$ . Результаты показывают, что целевая никель-хромовая шпинель NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образовалась во всех исследованных составах при  $0.6 \le \varphi \le 2.85$  вне зависимости от количества мочевины. 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. Экспериментально полученный фазовый состав продуктов синтеза в целом соответствует при 1≤ф≤1,8 теоретически рассчитанному в подразделе 3.3.1 равновесному составу продуктов синтеза с учетом образования шпинелей из оксидов при остывании продуктов синтеза. Имеющиеся различия между экспериментально изученным составом продуктов синтеза и теоретически рассчитанным равновесным составом продуктов синтеза связаны с разницей в температурах синтеза – экспериментальной (температурой горения) и теоретически рассчитанной (адиабатической). Разница в составе продуктов синтеза также связана с показателем времени горения – в адиабатических условиях горение протекает без учета теплопотерь, то есть за очень короткий промежуток времени, а в реальных условиях горение протекает в течение 19-27 с, когда становятся заметными тепловые потери из зоны реакции.

Из таблицы 5.3 видно, что синтезированные кристаллиты являются наноразмерными (10-40 нм). Наблюдается увеличение размера кристаллитов при росте φ, с достижением максимального значения 40 нм при φ=1,8, что связано с процессами спекания частиц, вызванного высокой температурой горения. Для составов при φ>1,8 характерно уменьшение размеров кристаллитов, что связано с образованием большого объема газообразных продуктов синтеза и более низкими температурами горения, препятствующими росту синтезируемых частиц.

#### 5.1.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза

На рисунке 5.4 и в таблице 5.4 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с оценкой микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель в составе исходной смеси реагентов.

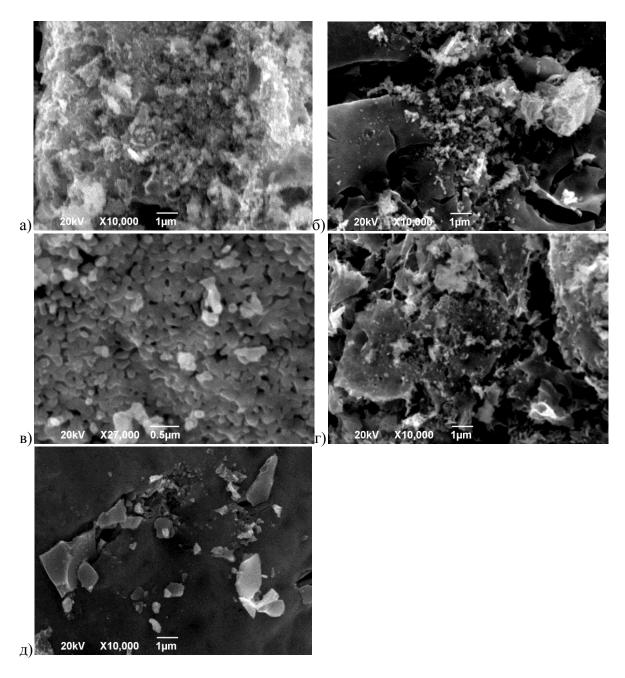


Рисунок 5.4 — Микроструктура продуктов СВС-Р никель-хромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель:  $a)\phi=0.75$ ; б)  $\phi=1$ ; в)  $\phi=1.2$ ; г)  $\phi=1.8$ ; д)  $\phi=2.7$ .

Как видно из рисунка 5.4, при использовании топливо-бедных смесей при φ<1 продукты синтеза визуально представляют собой рыхлую оплавленную структуру с высокой пористостью. При стехиометрическом содержании мочевины (φ=1) наблюдается образование отдельных частиц, что связано с достаточно высокой температурой синтеза и образованием большого объема газообразных продуктов синтеза. При φ=1,2 в продуктах синтеза формируются равноосные частицы с четко выраженной границей, собранные в конгломераты. При дальнейшем увеличении содержания мочевины происходит рост содержания в продуктах синтеза оплавленной составляющей с монолитной структурой.

Все продукты растворного СВС никель-хромовой шпинели представляют собой высокопористые спеки, которые легко разрушаются под действием внешнего воздействия.

Таблица 5.4 – Характеристика микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного CBC никель-хромовой шпинели при различных соотношениях горючее/окислитель

	Средний				
φ	размер	Морфология продуктов синтеза			
	частиц, нм				
0,75	130	Высокопористая рыхлая оплавленная структура.			
1	80	Высокопористая рыхлая составляющая с равноосными частицами			
1	80	и сильно оплавленной границей между ними.			
1,2	120	Равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в			
1,2	120	высокопористые конгломераты.			
1,8	100	Конгломераты равноосных частиц с плотной составляющей			
1,0	100	между частицами			
2.7	200	Конгломераты равноосных частиц с плотной составляющей			
2,7	200	между частицами			

Как видно из таблицы 5.4, количество мочевины в составе исходной реакционной смеси незначительно влияет на размер частиц продуктов синтеза. Из сравнения результатов таблиц 5.3 и 5.4 следует, что продукты растворного СВС никель-хромовой шпинели представляют собой наноразмерные частицы, собранные в ультрадисперсные конгломераты частиц.

#### 5.1.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза

Зависимость площади удельной поверхности продуктов синтеза от соотношения горючее/окислитель в составе исходной смеси реагентов представлена на рисунке 5.5.

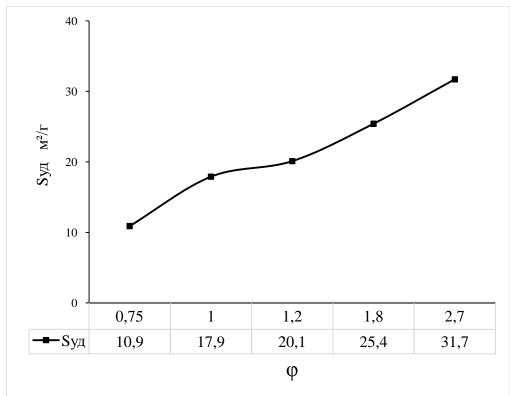


Рисунок 5.5 — Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного CBC никель-хромовой шпинели от соотношения горючее/окислитель

Из рисунка 5.5 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 м²/г до 31,7 м²/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.

#### 5.1.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза

На рисунках 5.6 и 5.7 представлены графики зависимости степени конверсии (превращения) монооксида углерода в диоксид углерода в зависимости от температуры нагрева и от соотношения горючее/окислитель.

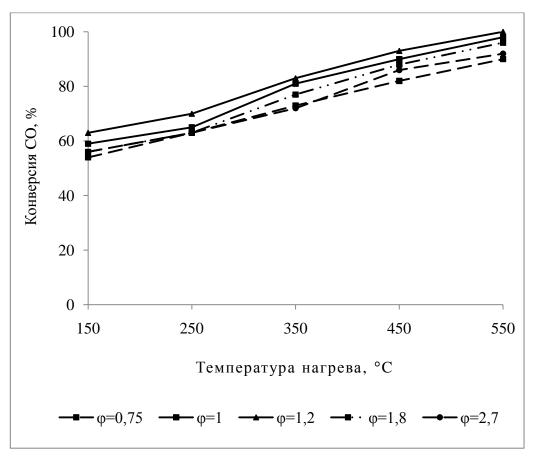


Рисунок 5.6 – Зависимость каталитической активности продуктов растворного CBC никель-хромовой шпинели от температуры нагрева образцов

Как видно из рисунка 5.7 все исследованные образцы с различным соотношением горючее/окислитель проявили каталитическую активность, в том числе при низкой температуре – 50% степень конверсии наблюдается при 150°С. Каталитическая активность продуктов синтеза возрастает с ростом температуры нагрева.

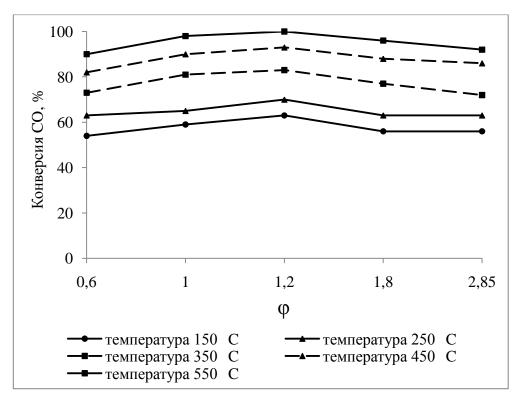


Рисунок 5.7 – Зависимость степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода, от соотношения горючее/окислитель

Наилучшие результаты по каталитической активности показали образцы при  $1 \ge \varphi \ge 1,2$ , для них степень конверсии при температуре  $450^{\circ}$ С составила более 90%. Наиболее высокой каталитической активностью обладает состав с  $\varphi=1,2$ . Для него степень конверсии при температуре  $350^{\circ}$ С составила 83%, а при  $450^{\circ}$ С -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.

# 5.2 Влияние относительного содержания нитратов никеля и хрома на параметры процесса растворного СВС и свойства продуктов синтеза

Изменение содержания окислителей в составе реакционной смеси проводилось согласно уравнению (3.19), где а и b — количество молей нитратов никеля и хрома. Расчеты значений коэффициентов а и b приведены в подразделе 3.3.2 и в таблице 3.6 (содержание начальных компонентов в молях).

В соответствии с уравнением (3.19) и значениями соотношения а/b приведенными в таблице 3.6, были рассчитаны массы исходных нитратов. Количество молей мочевины рассчитывалось при условии, что  $\phi$ =1,2. В таблице 5.5 представлены рассчитанные массы реагентов, и соответствующие им значения а/b, а также содержания нитрата никеля в массовых %, на использованный для растворения реагентов объем дистиллированной воды в 50 мл.

Таблица 5.5 – Значения масс горючего и окислителей для растворного СВС

никель-хромовой шпинели, при варьировании соотношения нитратов

Массы ис	сходных компонент		Содоржания		
Нитрат никеля	Нитрат хрома	Мочевина	a/b	Содержание Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , масс %	
$Ni(NO_3)_2*3H_2O$	$Cr(NO_3)_3*9H_2O$	$CO(NH_2)_2$		111(11O3)2, Macc %	
2,9	0	1,2	-	100	
2,9	1,6	1,9	2,5	64,5	
2,9	3,2	2,6	1,25	47,6	
2,9	4,8	3,3	0,83	37,7	
2,9	6,4	4,1	0,63	31,2	
2,9	8	4,8	0,5	26,6	
2,3	8	4,6	0,4	22,5	
1,7	8	4,3	0,3	17,9	
1,2	8	4,1	0,2	12,7	
0,6	8	3,8	0,1	6,8	
0	8	3,6	-	0	

Образец с 50% содержанием нитрата никеля (a/b=0,5) соответствует составу реакционной смеси, в продуктах которой образуется шпинель  $NiCr_2O_4$  без примеси других оксидов.

### 5.2.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения

В таблице 5.6 и на рисунке 5.8 приведены результаты по экспериментально измеренным максимальным температурам реакций растворного СВС никель-хромовой шпинели для составов с различным относительным содержанием нитратов никеля и хрома в составе исходной реакционной смеси согласно данным из таблицы 5.5.

Таблица 5.6 – Значения экспериментальных температур растворного CBC никельхромовой шпинели при изменении относительного содержания нитратов никеля и хрома

	Содержание	Максимальная те	Максимальная температура горения			
a/b	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , %	над раствором, °С	в растворе, °С			
-	100	570	880			
2,5	64,5	910	940			
1,25	47,6	990	1210			
0,83	37,7	940	1040			
0,63	31,2	1060	1050			
0,5	26,6	1080	1060			
0,4	22,5	1030	1030			
0,3	17,9	950	1290			
0,2	12,7	850	1030			
0,1	6,8	310	520			
-	0	300	800			

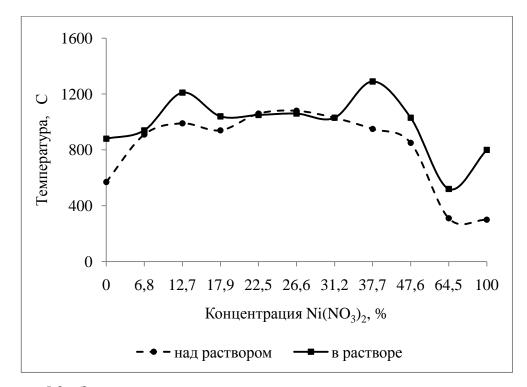


Рисунок 5.8 — Зависимость экспериментальных температур горения от содержания нитрата никеля в составе исходной смеси для процесса растворного СВС никельхромовой шпинели

Как видно из таблицы 5.6, все образцы способны к самостоятельному горению. Максимальные температуры горения соответствуют образцам в интервале содержания нитрата никеля 22,5%÷31,2% (0,4≤a/b≤0,63). Большая разница в температурах горения измеренных в растворе и над раствором связана с характером горения: чем меньше разница между измеренными

температурами, тем более спокойный режим горения наблюдался в процессе прохождения синтеза.

В целом рост температуры в растворе на графике зависимости экспериментальной температуры горения от содержания нитрата никеля (рисунок 5.8) и рост температуры на графике зависимости расчетной адиабатической температуры реакции  $T_{ad}$  от содержания нитрата никеля (рисунок 3.9) указывают на правомерность расчетов при оценке адиабатических температур реакций для уравнения (3.19).

На рисунке 5.9 представлен график зависимости времени горения и общего времени процесса растворного СВС никель-хромовой шпинели от содержания нитрата никеля в составе исходной реакционной смеси.

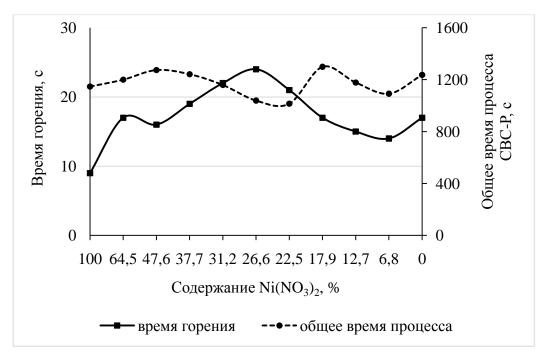


Рисунок 5.9 – Зависимость времени синтеза и времени процесса растворного СВС никельхромовой шпинели от содержания нитрата никеля в составе исходной реакционной смеси

Как видно из рисунка 5.9, 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  $22,5\% \div 26,6\%$  ( $0,4\le a/b\le 0,5$ ). Из вышесказанного следует, что для состава a/b=0,5 горение протекает в

спокойном режиме, за счет большого объема газообразных продуктов и низкой температуры горения, что является положительным фактором для получения наноструктурных продуктов никель-хромовой шпинели методом растворного СВС.

#### 5.2.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Результаты рентгенофазового анализа и расчетов размеров кристаллитов в продуктах синтеза при различном содержании нитрата никеля в составе исходной смеси представлены на рисунке 5.10 и в таблице 5.7.

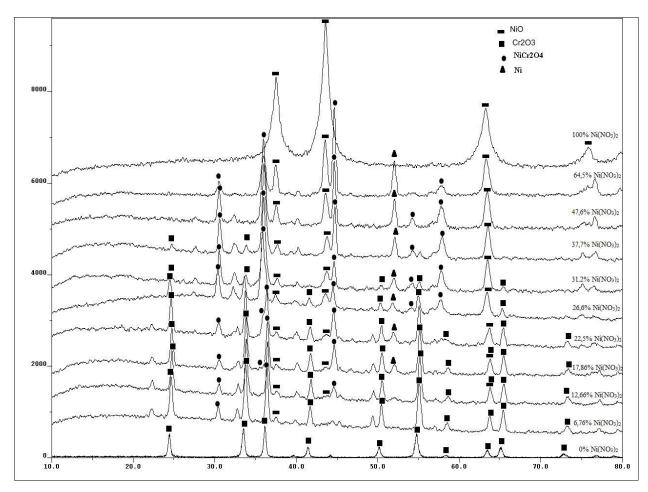


Рисунок 5.10 — Результаты рентгенофазового анализа продуктов растворного CBC никельхромовой шпинели при различном исходном содержании нитрата никеля

Таблица 5.7 – Размер кристаллитов и фазовый состав продуктов растворного CBC никель-хромовой шпинели при различном исходном содержании нитрата никеля

Содержание Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Размер кристаллитов, нм	Фазовый состав продуктов горения		
100	10	NiO		
64,5	30	NiO, NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni		
47,6	20	NiO, NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni		
37,7	30	NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni		
31,2	20	NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni		
26,6	30	NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni		
22,5	40	NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni		
17,9	30	NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni		
12,7	30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
6,8	30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
0	30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

Из рисунка 5.11 и таблицы 5.7 видно, что фазовый состав продуктов синтеза представляет собой смесь никеля – Ni, оксида никеля – NiO, оксида хрома –  $Cr_2O_3$  и шпинели – Ni $Cr_2O_4$ . Целевая шпинель Ni $Cr_2O_4$  образуется в продуктах синтеза для исходных составов, где присутствуют одновременно нитрат никеля и нитрат хрома  $(0,1\geq a/b\geq 2,5)$ . Наличие в продуктах синтеза металлического никеля Ni указывает на недостаток кислорода в зоне реакции.

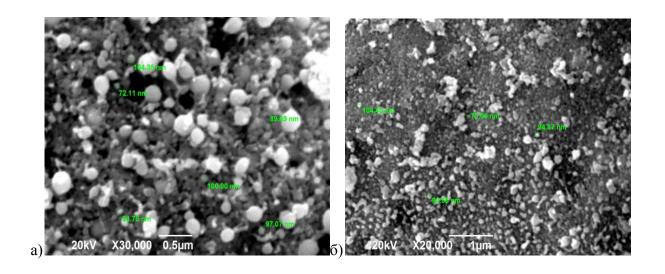
Экспериментально полученный фазовый состав продуктов синтеза в целом соответствует теоретически рассчитанному в подразделе 3.3.2 равновесному составу продуктов синтеза с учетом образования шпинелей из оксидов при остывании после синтеза. Имеющиеся различия между экспериментально изученным фазовым составом продуктов и теоретически рассчитанным равновесным составом продуктов связаны с разницей в температурах синтеза – экспериментальной (температурой горения) и теоретически рассчитанной (адиабатической), И соответствующим различным фазовым состоянием продуктов синтеза. Разница также связана с показателем времени горения – для адиабатических условий горение протекает без учета теплопотерь, то есть за очень короткий промежуток времени, а в реальных условиях горение протекает в течение 9-24 с, когда становятся заметными тепловые потери из зоны реакции.

В проведенных экспериментах интенсивный теплообмен реакционной смеси с окружающей средой, при прохождении синтеза и при остывании после него, также влияет на фазовый состав продуктов синтеза, что не учитывалось при теоретическом расчете равновесного состава продуктов реакции.

Из таблицы 5.7 видно, что синтезированные кристаллиты являются наноразмерными (20-40 нм). Минимальные значения по размерам кристаллитов в продуктах синтеза (20÷30 нм) соответствуют интервалу 47,6÷26,6% содержания нитрата никеля в составе исходной реакционной смеси.

#### 5.2.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза

На рисунке 5.11 и в таблице 5.8 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с оценкой микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при различном содержании нитрата никеля в составе исходной смеси реагентов.



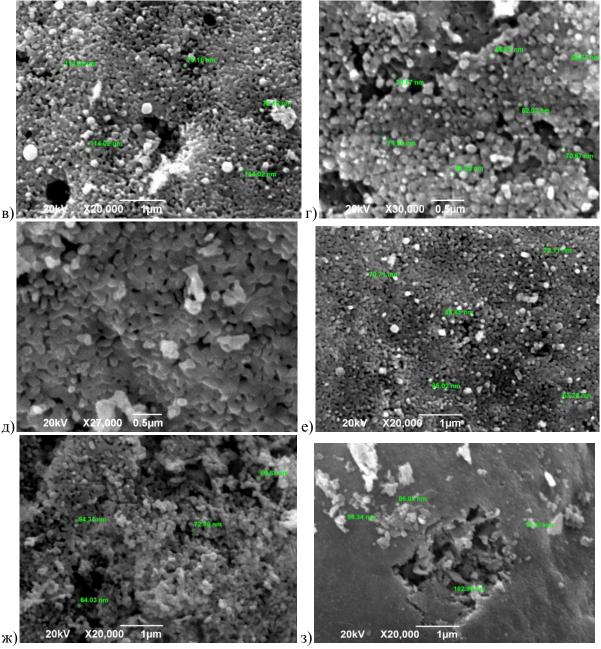


Рисунок 5.11 — Микроструктура продуктов СВС-Р никель-хромовой шпинели при различном содержании нитратов никеля и хрома: а) a=64,5% b=33,5%; б) a=47,6% b=52,4%; в) a=37,7% b=62,3%; г) a=31,2% b=68,8%; д) a=26,6% b=73,4%; е) a=17,86% b=82,14%; ж) a=12,66% b=87,34%; з) a=6,76% b=93,24%.

Как видно из рисунка 5.11, при уменьшении содержания нитрата никеля В составе исходной смеси компонентов ультрадисперсные сферические частицы оксида никеля NiO (рис. 5.12 а) постепенно исчезают при одновременном появлении оплавленной монолитной составляющей между частицами, соответствующей оксиду хрома  $Cr_2O_3$  и округлых частиц равноосной формы, которые составу соответствуют ПО продуктам

взаимодействия исходных компонентов и кислорода воздуха. При 100% содержании нитрата хрома (0% нитрата никеля) в составе исходной смеси компонентов, продукт синтеза представляет собой округлые частицы оксида хрома  $Cr_2O_3$  с оплавленными границами, собранные в конгломераты.

Все продукты растворного СВС никель-хромовой шпинели представляют собой высокопористые спеки, которые легко разрушаются под действием внешнего воздействия.

Таблица 5.8 – Характеристика микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при изменении содержания нитрата никеля

нитрата никеля	1	
Содержание Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Средний размер частиц,	Морфология продуктов синтеза
	HM	
100	120	Сферические частицы с четко выраженной границей
64,5	170	Сферические частицы с четко выраженной границей с оплавленной монолитной составляющей между частицами
47,6	90	Равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в высокопористые конгломераты
37,7	220	Равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в высокопористые конгломераты
31,2	80	Равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в высокопористые конгломераты
26,6	130	Равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в высокопористые конгломераты
22,5	110	Равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в высокопористые конгломераты
17,9	80	Равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в высокопористые конгломераты.
12,7	90	Оплавленная монолитная составляющая с включенными в нее округлыми частицами
6,8	180	Перьевидная рыхлая составляющая
0	700	Округлые частицы с оплавленными границами расположенные в перьевидной рыхлой составляющей

Как видно из таблицы 5.8, уменьшение содержания нитрата никеля с 64,5% до 6,8% в составе исходной реакционной смеси, не сильно влияет на размер частиц продуктов синтеза. Из сравнения результатов таблиц 5.7 и 5.8 следует, что продукты растворного СВС никель-хромовой шпинели

представляют собой наноразмерные частицы, собранные в конгломераты частиц ультрадисперсных и субмикронных размеров.

#### 5.2.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза

Зависимость площади удельной поверхности продуктов синтеза от относительного содержания нитрата никеля в составе исходной реакционной смеси представлена на рисунке 5.12.

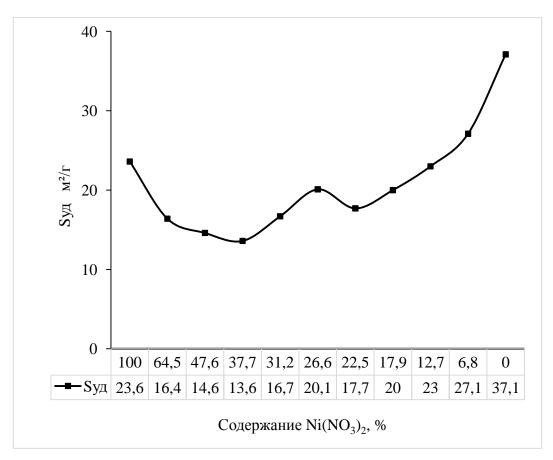


Рисунок 5.12 — Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного CBC никель-хромовой шпинели от содержания нитрата никеля

удельной Для показателя площади поверхности наблюдается уменьшение значений от 23,6  $\text{ m}^2/\text{г}$  до 13,6  $\text{ m}^2/\text{г}$  при уменьшении содержания нитрата никеля в составе исходной смеси компонентов от 100% до 37,7%. Это связанно с фазовыми превращениями в продуктах синтеза и соответствующими изменениями в структуре. Дальнейшее уменьшение приводит к росту площади удельной содержания нитрата никеля

поверхности от 13,6 м<sup>2</sup>/г до 37,1 м<sup>2</sup>/г. Этот рост связан с ростом объема газообразных продуктов синтеза и снижением температуры горения, что способствует формированию более дисперсных материалов.

#### 5.2.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза

Результаты зависимости степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода от температуры нагрева и от относительного содержания нитрата никеля в исходной смеси реагентов представлены на рисунках 5.13 и 5.14.

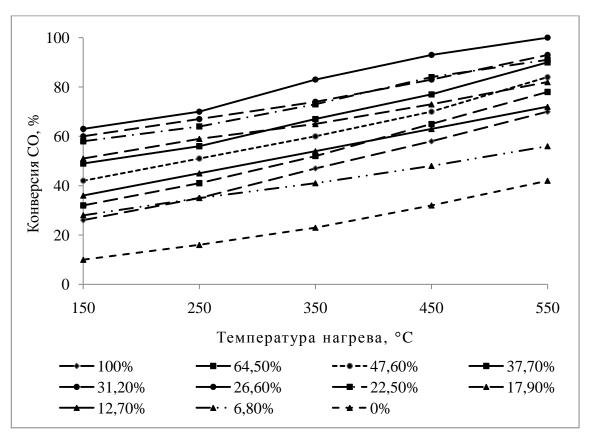


Рисунок 5.13 — Зависимость степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода, от температуры нагрева, для составов с различным содержанием нитрата никеля

Как видно из рисунка 5.13, все исследованные образцы проявили каталитическую активность в том числе при низкой температуре – 150°С. С ростом температуры нагрева и ростом содержания нитрата никеля в составе

исходной реакционной смеси, растет и каталитическая активность продуктов синтеза.

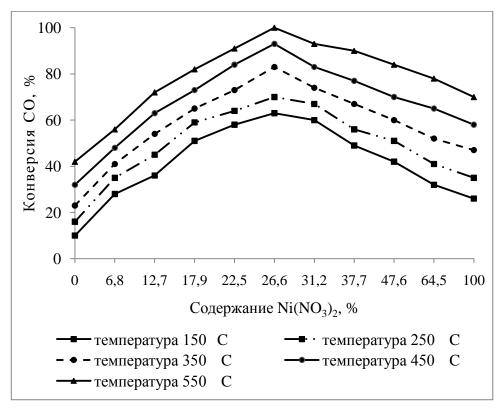


Рисунок 5.14 — Влияние содержания нитрата никеля на степень конверсии при различной температуре нагрева

Для синтезированных образцов с избытком нитрата никеля (a/b>0.5), 50% степень конверсии наблюдается при 150-350°C. Для образцов с недостатком нитрата никеля (а/b<0,5) 50% степень конверсии наблюдается при 150-450°C. Рост каталитической активности напрямую связан с ростом продуктах синтеза шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (при содержания В оценке интенсивности пиков данной фазы на рисунке 5.10). Наилучшие результаты показали образцы при 0,4≥a/b≥0,63, для них степень конверсии при 550°C составила более 90%, при 150°C – 60%. При 550°C для образца a/b=0,5 степень конверсии составила 100%; для образца а/b=0,63 – 93%; для образца а/b=0,4 - 91%. Наиболее высокими каталитическими свойствами обладает образец со стехиометрическим соотношением нитратов никеля и хрома (a\b=0,5). Для него степень конверсии при температуре 150°C составила 63%, при 250°C – 70%, а при 350°C – 83%. Данный состав был выбран для дальнейших исследований.

# **5.3** Влияние кислотности исходного реакционного раствора на параметры растворного СВС и свойства продуктов синтеза

Изменение кислотности исходного реакционного раствора проводилось согласно уравнению (3.21), в соответствии с которым были рассчитаны массы реагентов на использованный для растворения реагентов объем дистиллированной воды в 50 мл. В таблице 5.9 представлены значения масс реагентов (окислителей и горючего) в граммах, и использованный объем концентрированной азотной кислоты в мл.

Таблица 5.9 – Значения масс исходных компонентов горючего и окислителей в

граммах и использованный объем концентрированной азотной кислоты в мл.

	' <del>1</del> 1							
Массы исхо	одных компоненто	в, грамм	Использованный	Значение				
Нитрат никеля Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *3H <sub>2</sub> O	Нитрат хрома Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O	Мочевина CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	объем азотной кислоты HNO <sub>3</sub> , мл	кислотности реакционного раствора, рН				
2,9 8		4,7	0	2,3				
2,9	2,9 8		0,3	2,1				
2,9	8	4,7	0,6	1,8				
2,9	8	4,7	0,9	1,6				

### 5.3.1 Измерение температуры горения, времен опыта и горения

В таблице 5.10 и на рисунке 5.15 приведены результаты по экспериментально измеренным максимальным температурам реакций растворного СВС никель-хромовой шпинели для составов с различным показателем кислотности исходного реакционного раствора согласно таблице 5.9.

Таблица 5.10 –Значения экспериментальных температур растворного СВС никель-хромовой шпинели при изменении кислотности исходного раствора

				, ,			
	Знач	ение кислотности					
реакционного раствора, рН		Максимальная температура горения					
				над раствором, °С		в ра	створе, °С
	2,3			1080			1060
		2,1		990			890
		1,8		920			780
		1,6	•	810			700

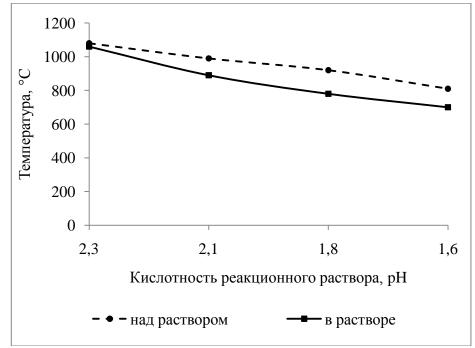


Рисунок 5.15 — Зависимость экспериментальных температур горения растворного СВС никель-хромовой шпинели от содержания азотной кислоты в составе исходной реакционной смеси

Как видно из таблицы 5.10, все образцы способны к самостоятельному горению, то есть для них возможно прохождение реакции синтеза в режиме растворного СВС. Из рисунка 5.15 видно, что при увеличении кислотности происходит незначительное снижение температуры горения в растворе с 1060 °C до 700 °C, и с 1080 °C до 810 °C над раствором.

График зависимости экспериментальной температуры горения (рисунок 5.15) в целом совпадает с графиком зависимости расчетной адиабатической температуры реакции  $T_{ag}$  (рисунок 3.11). Разница в значениях температур связана с тем, что эксперимент проводился в условиях, которые не являются адиабатическими.

На рисунке 5.16 представлен график зависимости времени горения и общего времени процесса растворного СВС никель-хромовой шпинели от значений показателя кислотности исходного реакционного раствора.

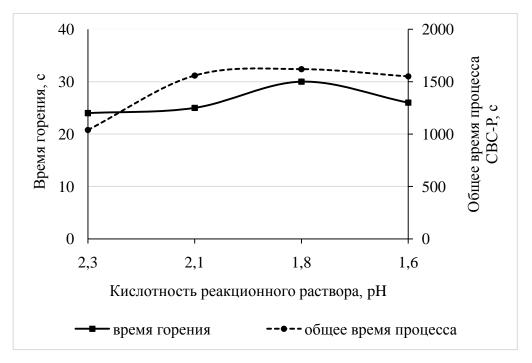


Рисунок 5.16 — Зависимость экспериментальных времени горения и общего времени процесса растворного СВС никель-хромовой шпинели от содержания азотной кислоты в составе исходной реакционной смеси

Как видно из рисунка 5.16, при увеличении кислотности реакционного раствора происходит рост времени горения и общего времени процесса с достижением максимального значения 30 с и 1619 с, соответственно, при рН=1,8. Дальнейший рост содержания азотной кислоты приводит к снижению времени горения до 26 с и общего времени процесса до 1550 с. Это связано согласно уравнению (3.11) с ростом объема газообразных продуктов синтеза, образующихся при окислении мочевины кислородом, выделяющимся в результате разложении азотной кислоты и снижением температур горения (рисунок 5.15), что способствует протеканию горения более продолжительное время и в более спокойном режиме.

#### 5.3.2 Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза

Результаты рентгенофазового анализа образцов и расчетов размеров кристаллитов при различных значениях показателя кислотности исходного реакционного раствора представлены на рисунке 5.17 и в таблице 5.11.

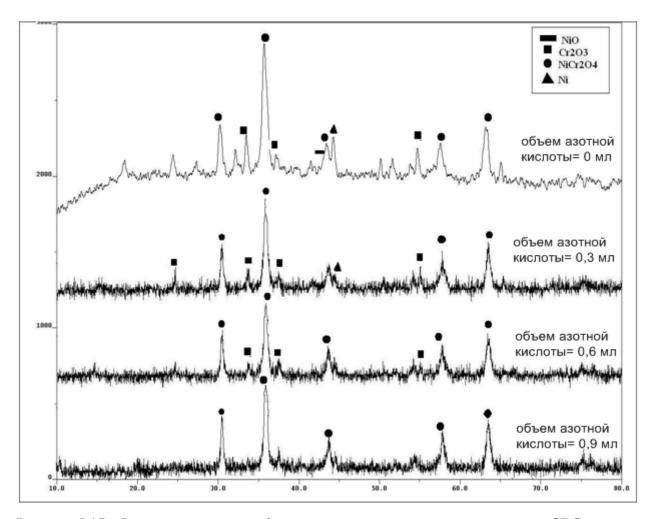


Рисунок 5.17 — Результаты рентгенофазового анализа продуктов растворного СВС никельхромовой шпинели при изменении кислотности исходного реакционного раствора

Таблица 5.11 — Размер кристаллитов и фазовый состав продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при изменении кислотности реакционного раствора

Значение кислотности реакционного раствора, рН	Размер кристаллитов, нм	Фазовый состав продуктов горения
2,3	30	NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni
2,1	40	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni
1,8	50	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1,6	40	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

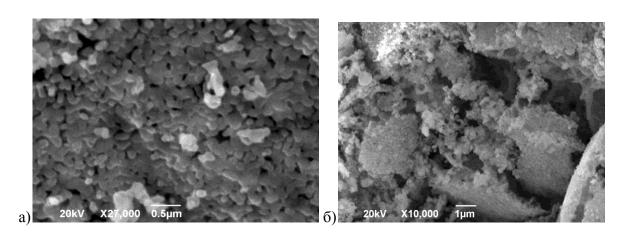
При оценке интенсивности пиков фаз на рисунке 5.17 видно, что с увеличением кислотности реакционного раствора (pH:2,3 $\rightarrow$ 1,6) в продуктах

синтеза растет содержание целевой шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и происходит уменьшение содержания примесей: Ni, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фазовый состав продуктов синтеза для реакционного раствора при рН=1,6 состоит на 93% из шпинели NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 7% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сравнение интенсивности пиков целевых фаз дифрактограмме с интенсивности образца). на пиками эталонного Экспериментально полученный фазовый состав продуктов синтеза в целом соответствует теоретически рассчитанному в подразделе 3.3.3 равновесному составу продуктов синтеза с учетом образования шпинелей из оксидов при остывании. Имеющиеся различия между ними связаны с показателем времени горения и разницей в температурах синтеза – экспериментальной и теоретически рассчитанной И соответствующим различием состава продуктов синтеза.

Из таблицы 5.11 видно, что синтезированные кристаллиты являются наноразмерными (30-50 нм). При увеличении кислотности реакционного раствора наблюдается рост кристаллитов, что связано с изменением фазового состава продуктов синтеза.

## 5.3.3 Сканирующая электронная микроскопия продуктов синтеза

На рисунке 5.18 и в таблице 5.8 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии с оценкой микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при различной кислотности начального реакционного раствора.



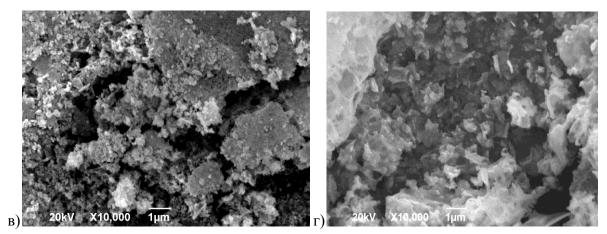


Рисунок 5.18 — Микроструктура продуктов СВС-Р никель-хромовой шпинели при различном содержании азотной кислоты: а) pH=2,3; б) pH=2,1; в) pH=1,8; г) pH=1,6.

Как видно из рисунка 5.18, при росте кислотности реакционного раствора рН=2,3→рН=1,8 структура получаемых продуктов практически не изменяется – продукты синтеза представляют собой однородные равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в высокопористые конгломераты. При рН=1,6 в продуктах синтеза появляется рыхлая составляющая. Из представленных результатов видно, что увеличение кислотности исходного реакционного раствора приводит к увеличению дисперсности частиц продуктов СВС-Р. Все продукты растворного СВС никель-хромовой шпинели представляют собой высокопористые спеки, которые легко разрушаются под действием внешнего воздействия.

Таблица 5.12 — Характеристика микроструктуры и среднего размера частиц продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели при изменении содержания азотной кислоты в составе исходной реакционной смеси.

Значение кислотности реакционного раствора, рН	Средний размер частиц, нм	Морфология продуктов синтеза
2,3	120	Равноосные частицы с оплавленными границами, собранные в высокопористые конгломераты.
2,1	130	Конгломераты равноосных частиц с оплавленными границами, с рыхлой составляющей между частицами
1,8	140	Конгломераты равноосных частиц с оплавленными границами, с рыхлой составляющей между частицами
1,6	140	Конгломераты равноосных частиц с оплавленными границами, с рыхлой составляющей между частицами

Как видно из таблицы 5.12, увеличение кислотности реакционного раствора приводит к незначительному росту размера частиц продуктов синтеза. Из сравнения результатов таблиц 5.11 и 5.12 следует, что продукты растворного СВС никель-хромовой шпинели при изменении кислотности реакционного раствора, представляют собой наноразмерные частицы, собранные в конгломераты частиц ультрадисперсных размеров.

### 5.3.4 Определение площади удельной поверхности продуктов синтеза

Зависимость площади удельной поверхности продуктов синтеза от содержания азотной кислоты в составе исходной реакционной смеси представлена на рисунке 5.19.

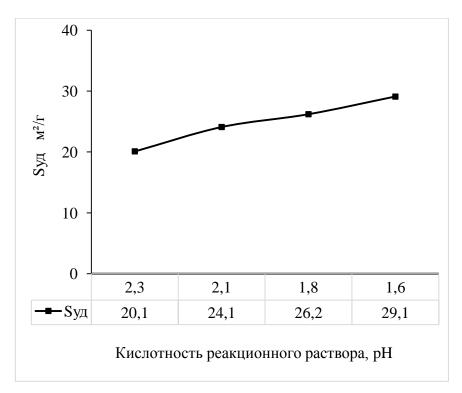


Рисунок 5.19 — Зависимость площади удельной поверхности продуктов растворного CBC никель-хромовой шпинели от показателя кислотности исходного реакционного раствора

Как видно из рисунка 5.19, при увеличении кислотности исходного реакционного раствора (рH:2,3 $\rightarrow$ 1,6) наблюдается рост площади удельной поверхности продуктов синтеза от 20,1 м<sup>2</sup>/г при рH=2,3 до 29,1 м<sup>2</sup>/г при рH=1,6. Данный рост связан с ростом объема газообразных продуктов

синтеза, что способствует разрушению конгломератов частиц и образованию более дисперсных продуктов синтеза.

## 5.3.5 Определение каталитической активности продуктов синтеза

Результаты зависимости степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода от температуры нагрева образцов и от показателя кислотности реакционного раствора представлены на рисунках 5.20 и 5.21.

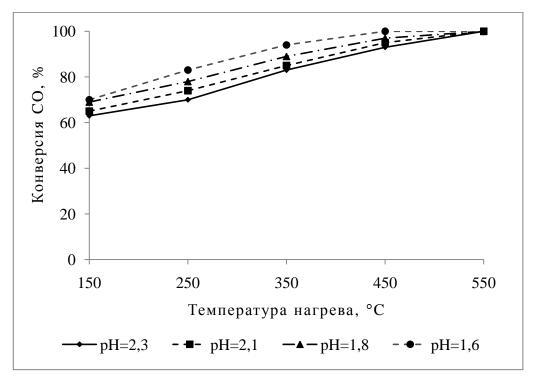


Рисунок 5.20 — Зависимость степени конверсии монооксида углерода в диоксид углерода, от температуры нагрева, для составов с различным содержанием азотной кислоты

Как видно из рисунка 5.20, продукты растворного СВС никельхромовой 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°С и выше.

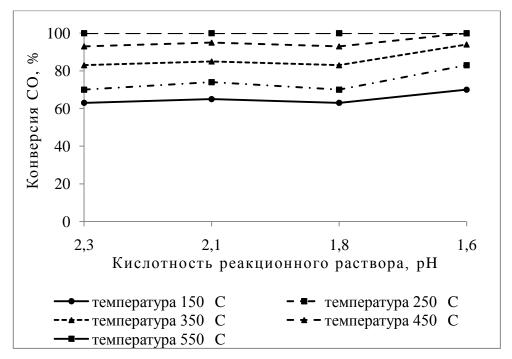


Рисунок 5.21 — Зависимость каталитической активности продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинели от показателя кислотности реакционного раствора

Из рисунка 5.21 видно, что для составов с показателем кислотности исходного реакционного раствора рН≤1,8 при температуре 250°С степень конверсии составила более 80%. Для составов при 1,6≤рН≤2,1 при температуре 450°С, степень конверсии составила более 95%. Наиболее высокой каталитической активностью обладает образец, для которого показатель кислотности исходного реакционного раствора равен рН=1,6. Для него при температуре 150°С степень конверсии равна 70%, а при 350°С − 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.

На рисунке 5.22 представлены результаты сравнения каталитической активности образца никель-хромовой шпинели полученного методом растворного СВС (93%  $NiCr_2O_4/7\%$   $Cr_2O_3$ ) при показателе кислотности исходного реакционного раствора pH=1,6 и промышленных нанесенных катализаторов 0,05  $Pd/Al_2O_3$  и 0,5  $Pd/Al_2O_3$ .

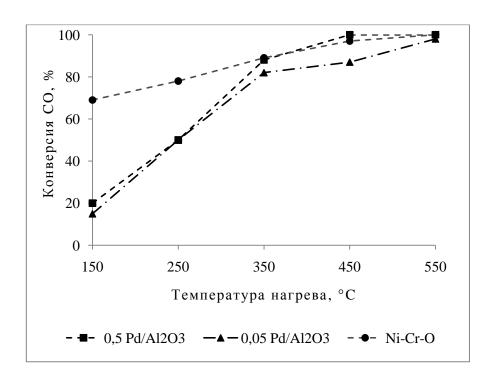


Рисунок 5.22 — График сравнения каталитической активности катализатора  $NiCr_2O_4$  полученного растворным CBC с активностью промышленных катализаторов

Как видно из рисунка 5.22, полученный методом растворного СВС катализатор 93% NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/7% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при низких температурах ( $150 \div 250$ °C) превосходит по свойствам промышленные катализаторы 0.05 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.5 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а при высоких температурах нагрева ( $350 \div 550$ °C) обладает практически одинаковой каталитической активностью с промышленными катализаторами 0.05 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0.5 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разница в каталитической активности в интервале низких температур связана с тем, что в эксперименте катализатор 93% NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/7% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовался в виде порошка, а катализаторы сравнения — в виде нанесенного на инертные носители слоя активного вещества (Pd) различной массы. Из полученных результатов видно, что катализатор 93% NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/7% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть рекомендован для применения на транспорте и в промышленности.

### 5.4 Выводы

1. Изучено влияние на процесс растворного СВС никель-хромовой шпинели и свойства продуктов синтеза следующих условий приготовления

соотношение горючее/окислитель; исходных реакционных растворов: относительное содержание нитратов никеля и хрома; изменение кислотности реакционного раствора. Установлено, что оптимальным составом для синтеза никель-хромовой шпинели методом растворного СВС является состав с мочевина/нитраты  $\varphi = 1,2;$ соотношением соотношением  $Ni(NO_3)_2/Cr(NO_3)_3=1/2$ ; показателем кислотности реакционного раствора рН=1,6. В результате проведенных исследований было показано, что использование системы «нитрат никеля – нитрат хрома - мочевина» в процессе СВС-Р позволяет получить наноструктурный композитный порошок хромита никеля (около 93% по массе) с примесью оксида хрома (около 7% по массе).

- 2. Экспериментально полученный фазовый состав продуктов синтеза в целом соответствует теоретически рассчитанному равновесному составу продуктов синтеза с учетом образования шпинелей из оксидов при остывании после синтеза. Имеющиеся различия связаны с разницей в температурах синтеза экспериментальной (температурой горения) и теоретически рассчитанной (адиабатической), и соответствующим различным фазовым состоянием продуктов синтеза.
- 3. Исследована каталитическая активность продуктов растворного СВС никель-хромовой шпинелей в реакции окисления монооксида углерода (СО), в зависимости от состава исходных реакционных растворов и от температуры нагрева катализатора (150÷550°C с шагом в 100°C). Отмечено, что все изученные в данной работе продукты растворного СВС проявляют каталитическую активность (степень конверсии не менее 10%) даже при низких температурах (150°C). Наилучшей каталитической активностью 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  $(29,13 \text{ м}^2/\Gamma)$ , и высокой каталитической активностью (степень конверсии 94%) при температуре 300°C.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

- 1. Проведены адиабатических термодинамические расчеты температур равновесного состава продуктов окислительновосстановительных 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 соотношение никель-хромовой шпинелей: горючее/окислитель  $\phi = 1,2;$ соотношение нитратов металлов (Cu или Ni) к нитрату хрома 1:2; содержание азотной кислоты т=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 мочевина/нитраты  $\phi$ =1,2; соотношение нитратов Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>=1/2; показатель кислотности реакционного раствора pH=2,1; температура прокалки 850°C, время прокалки 24 часа. В результате проведенных исследований было установлено, что использование системы «нитрат меди нитрат хрома мочевина» 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 мочевина/нитраты  $\phi$ =1,2; соотношение нитратов Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>=1/2; показатель кислотности реакционного раствора pH=1,6. В результате проведенных исследований было показано, что использование системы

«нитрат никеля — нитрат хрома - мочевина» 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 прокалки после синтеза, и от температуры нагрева катализатора (150÷550°C с шагом в 100°C). Отмечено, что все изученные в данной работе продукты растворного СВС проявляют каталитическую активность (степень конверсии не менее 10%) даже при низких температурах (150°C). 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  $(7 \text{ м}^2/\Gamma)$ , и высокую 98%) активность (степень конверсии каталитическую 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 м<sup>2</sup>/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.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Slavinskaya, E.M. Low-temperature CO oxidation by Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized using the coprecipitation method/ E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, A.V. Zadesenets, O.A. Stonkus, V.I. Zaikovskii, Yu. V. Shubin, S.V. Korenev, A.I. Boronin, // Applied Catalysis B: Environmental, 2015. Vol. 166-167. P. 91-103.
- Margitfalvi, J. L. Low temperature oxidation of CO over tin-modified Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts / J. L.Margitfalvi, I. Borbáth,M Hegedűs, Á. Szegedi, K.Lázár, S. Gőbölös, S. Kristyán // Catalysis Today, 2016. – Vol. 73. – №3-4 – P. 343-353.
- 3. Taylor, S.H. The oxidation of carbon monoxide at ambient temperature over mixed coppersilver oxide catalysts / S.H. Taylor , C. Rhodes // Catalysis Today, 2006. Vol. 114.  $\mathbb{N}_{2}$ 4. P. 357-361.
- 4. Date, M. Vital role of moisture in the catalytic activity of supported gold nanoparticles / M. Date, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta// Angew. Chem. Int. Edn Engl., 2004. Vol. 43. №16. P. 2129-2132.
- 5. Haruta, M. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C / M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada // Chem. Lett., 1987. Vol. 16. №2. P. 405-408
- 6. Haruta, M. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / M. Haruta, S. Tsubota, T.Kobayashi, H.Kageyama, M.G.Genet, B. Delmon // Journal of Catalysis, 1993. Vol. 144. №1. P. 175-192.
- 7. Kim, H. Y. CO Oxidation Mechanism on CeO<sub>2</sub>-Supported Au Nanoparticles / H. Y. Kim, H. M. Lee, G. Henkelman // J. Am. Chem.Soc., 2012. Vol. 134. №3. P. 1560-1570.
- 8. Falsig, H. Trends in the catalytic CO oxidation activity of nanoparticles/ H. Falsig, B. Hvolbaek, I. S. Kristensen, T. Jiang, T. Bligaard, C. H. Christensen, J. K. Norskov// Angew. Chem., Int. Ed., 2008. − Vol. 47. − №26. − P. 4835-4839.

- 9. Hakkinen, H. Structural, electronic, and impurity-doping effects in nanoscale chemistry: supported gold nanoclusters/ H. Hakkinen, W. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman// Angew. Chem., Int. Ed., 2003. –Vol. 42. №11. P. 1297-1300.
- 10. Roldan, A. Critical size for O(2) dissociation by Au nanoparticles/ A. Roldan, S. Gonzalez, J. M. Ricart, F. Illas//ChemPhysChem., 2009. − Vol. 10. − №2. − P. 348-351.
- 11. Yoon, B. Size-dependent structural evolution and chemical reactivity of gold clusters/ B. Yoon, P. Koskinen, B. Huber, O. Kostko, B. von Issendorff, H. Hakkinen, M. Moseler, U. Landman//ChemPhysChem, 2007. − Vol. 8. − №1. − P. 157-161.
- 12. Lopez, N. Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study/ N. Lopez, J. K. Norskov// J. Am. Chem. Soc., 2002. Vol. 124. №38. P. 11262-11263.
- 13. Remediakis, I. N. CO oxidation on rutile-supported au nanoparticles/
  I. N. Remediakis, N. Lopez, J. K. Norskov//Angew. Chem., Int. Ed., 2005. Vol. 44. №12. P. 1824-1826.
- 14. Yoon, B. Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au<sub>8</sub> clusters on MgO/B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, A. S. Worz, J.M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz//Science, 2005. − Vol. 307. − №5708. − P. 403-407.
- 15. Liu, Z. P. Catalytic Role of Metal Oxides in Gold-Based Catalysts: A First Principles Study of CO Oxidation on TiO<sub>2</sub> Supported Au/ Z. P. Liu, X. Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez, P. Hu// Phys. Rev. Lett., 2003. − Vol. 91. − №26. − P. 266102.
- 16. Molina, L. M. Oxygen adsorption at anionic free and supported Au clusters/ L. M. Molina, B. Hammer//J. Chem. Phys., 2005. –Vol. 123. №16. P. 161104.

- 17. Molina, L. M. Adsorption of  $O_2$  and oxidation of CO at Au nanoparticles supported by  $TiO_2$  (110)/L. M. Molina, M. D. Rasmussen, B. Hammer//J. Chem. Phys., 2004. Vol. 120. N016. P. 7673.
- 18. Rodriguez, J. A. High Water–Gas Shift Activity in TiO<sub>2</sub>(110) Supported Cu and Au Nanoparticles: Role of the Oxide and Metal Particle Size/ J. A. Rodriguez, J. Evans, J. Graciani, J. B. Park, P. Liu, J. Hrbek, J. F. Sanz//J. Phys. Chem., 2009. Vol. 113. №17. P. 7364-7370.
- 19. Hao, Z.P. Catalytic performance and structural characterization of ferric oxide and its composite oxides supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation/ Z.P. Hao, L. An, H. Wang// Sci. Chin. (Ser. B), 2001. − Vol. 44. − №6. − P. 596-605.
- 20. Auer, E. Carbon as supports for industrial precious metal catalysts/ E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke// Appl. Catal. A, 1998. Vol. 173. №2. P. 259-271.
- 21. Haruta, M. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide/ M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima// J. Catal., 1989. Vol. 115. №2. P. 301-309.
- 22. Moroz, B.L. Nanodispersed Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis/B.L. Moroz, P.A. Pyrjaev, V.I. Zaikovskii, V.I. Bukhtiyarov//Catalysis Today, 2009. –Vol. 144. №3-4. P. 292-305.
- 23. Wang, D. Influence of pretreatment conditions on low-temperature CO oxidation over  $Au/MO_x/Al_2O_3$  catalysts/ D. Wang, Z. Hao, D. Cheng, X. Shi , C. Hu//Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. –Vol. 200. N1. P. 229-238.
- 24. Ruihui, L. High thermal stable gold catalyst supported on  $La_2O_3$  doped  $Fe_2O_3$  for low-temperature CO oxidation/ L. Ruihui, Z. Cunman, M. Jianxin //Journal Of Rare Earths, 2010. –Vol. 28. No.2. P. 376-382.
- 25. Jansson, J. Low-Temperature CO Oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  / J. Jansson // J. Catal. , 2000. –Vol. 194.  $\mathbb{N}$ 21. P. 55-60.

- 26. Jansson, J. On the catalytic activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in low-temperature CO oxidation / J. Jansson, A. E. C. Palmqvist, E. Fridell, M. Skoglundh, L.O. Sterlund, P.Thormahlen, V. Langer // J. Catal., 2002. −Vol. 211. − №2. − P. 387-397.
- 27. Lin, H.K. In situ FTIR study of cobalt oxides for the oxidation of carbon monoxide / H.K. Lin, C.B. Wang, H.C. Chiu, S.H. Chien // Catal. Lett., 2003. –Vol. 86. №1-3. P. 63-68.
- 28. Lin, H.K. Synthesis, characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over cobalt oxide / H.K. Lin, H.C. Chiu, H.C. Tsai, S.H. Chien, C.B. Wang // Catal. Lett., 2003. –Vol. 88. №3-4. P. 169-174.
- 29. Wang, C.B. Effect of the surface area of cobalt oxide on carbon monoxide oxidation / C.B. Wang, C.W. Tang, S.J. Gau, S.H. Chien // Catal. Lett., 2005. –Vol. 101. №1-2. P. 59-63.
- 30. Broqvist, P. A DFT study on CO oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / P. Broqvist, I. Panas, H. Person // J. Catal., 2002. –Vol. 210. №1. P. 198-206.
- 31. Lafyatis, D.S. Ambient temperature light-off for automobile emission control / D.S. Lafyatis, G.P. Ansell, S.C. Bennett, J.C. Frost, P.J. Millington, R.R. Rajaram, A.P. Walker, T.H. Ballinger // Appl. Catal.: B, 1998. −Vol. 18. − №1. − P. 123
- 32. Yao, Y. Y. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: III.  $Co_3O_4$  / Y. Y. Yao // J. Catal., 1974. –Vol. 33. №1. P. 108-122.
- 33. Perti, D. Kinetics of CO oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Part I: Steady state / D. Perti, R. L. Kabel //AIChE J., 1985. –Vol. 31.  $\mathbb{N}_2$ 9. P. 1420-1426.
- 34. Cunningham D. A. H. Influence of dry operating conditions: observation of oscillations and low temperature CO oxidation over  $Co_3O_4$  and  $Au/Co_3O_4$  catalysts / D. A. H. Cunningham, T. Kobayashi, N. Kamijo, M. Haruta // Catal. Lett., 1994. –Vol. 25. No3-4. P. 257-264.
- 35. Grillo, F. Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powder surface. / F. Grillo // Appl. Catal. B, 2004. –Vol. 48.  $\text{N}_2\text{O}_4$ . P. 267-274.

- 36. Xie, X. Low-temperature oxidation of CO catalysts by  $Co_3O_4$  nanorods / X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen // Appl. Catal. B, 2009. Vol. 458. P. 746-749.
- 37. Liu, C. Structure and catalytic performances of nanocrystalline  $Co_3O_4$  catalysts for low temperature CO oxidation prepared by dry and wet synthetic routes / C. Liu, Q. Liu, L. Bai, A. Dong, G. Liu, S. Wen // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. Vol. 370. P. 1-6.
- 38. Thormählen, P. Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts/ P. Thormählen, M. Skoglundh, E. Fridell, B. Andersson // J. Catal., 1999. –Vol. 188. №2. P. 300-310.
- 39. Hsiang, H. I. Effects of mechanical treatment on phase transformation and sintering of nano-sized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder / H. I. Hsiang, F. S. Yen// Ceram. Int., 2003. –Vol. 29. N01. P. 1-6.
- 40. Manova, E. Mechanochemical synthesis and characterization of nanodimensional iron–cobalt spinel oxides / E. Manova, D. Paneva, B. Kunev, C. Estournes, E. Riviere, K. Tenchev, A. L'eaustic, I.Mitov // J. Alloy Compd., 2009. –Vol. 458. №1-2. P. 356-361.
- 41. Pillai, V. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-oil microemulsions / V. Pillai, D. O. Shah // J. Magn. Mater., 1996. –Vol. 163. №1-2. P. 243-248.
- 42. Moumen, N. New synthesis of cobalt ferrite particles in the range 2–5 nm: comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form / N. Moumen, M. P. Pileni, // Chem. Mater., 1996. –Vol.  $8. N_{2}5. P. 1128-1134.$
- 43. Bensebaa, F. Microwave synthesis and characterization of Co–ferrite nanoparticles / F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L'Ecuyer, R. W. Cochrane, T. Veres // J. Colloid. Interface Sci., 2004. –Vol. 277. №1. P. 104-110.
- 44. Cote, L. J. Continuous hydrothermal synthesis of  $CoFe_2O_4$  nanoparticles / L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, Z. J. Zhang// Fluid Phase Equilib, 2003. –Vol. 210.  $\mathbb{N}_2$ . P. 307-317.

- 45. Meron, T. Synthesis and assembly of high-quality cobalt ferrite nanocrystals prepared by a modified sol–gel technique / T. Meron, Y. Rosenberg, Y. Lereah, G. Markovich// J. Magn. Magn. Mater., 2005. Vol. 292. P. 11-16.
- 46. Kim, Y. I. D. Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method / Y. I. D. Kim, C. S. Lee// Physica B, 2003. –Vol. 337. №1-4. P. 42-51.
- 47. Biabani, A. Optimization of preparation conditions of Fe-Co nanoparticles in low-temperature CO oxidation reaction by taguchi design method / A. Biabani, M. Rezaei, Z. Fattah // J. Nat. Gas Chem., 2012. Vol. 21. №4. P. 415-420.
- 48. Biabani-Ravandi, A. Low temperature CO oxidation over Fe—Co mixed oxide nanocatalysts /A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei// Chemical Engineering Journal, 2012. Vol. 184. P. 141-146.
- 49. Afanasev, D.S. High activity in CO oxidation of Ag nanoparticles supported on fumed silica / D.S. Afanasev, O.A. Yakovina, N.I. Kuznetsova, A.S. Lisitsyn // Catal. Commun., 2012. Vol. 22. P. 43-47.
- 50. Sandoval, A. Bimetallic Au–Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation/ A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella// J. Catal., 2011. −Vol. 281. − №1. − P.40-49.
- 51. Zhang, X. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts / X. Zhang, Zh. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu// Sep. Purif. Technol., 2010. –Vol. 72. №3. P. 395-400.
- 52. Biabani-Ravandi, A. Catalytic performance of Ag/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the low temperature oxidation of carbon monoxide / A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, Z. Fattah // Chemical Engineering Journal, 2013. Vol. 219. P. 124-130.
- 53. Либерман, Е. Ю. Синтез и каталитические свойства наноструктурированного  $Me/Mn_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  в реакции окисления монооксида углерода / Е.Ю. Либерман, Б.С. Клеушов, А.И. Михайличенко, Т.В. Конкова, А.В. Норошилов// Журнал «Катализ в промышленности», 2012. Ne3. С. 44-49.

- 54. Tikhomirov, K.  $MnO_x$ - $CeO_2$  mixed oxides for the low-temperature oxidation of diesel soot /K. Tikhomirov, O. Krocher, M.Elsener, A.Wokaun //Applied Catalysis B, 2006. –Vol. 64. Nolemode 1 P. 72-78.
- 55. Liu, X. A comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation on  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> catalysts /X. Liu, J. Lu, K. Qian, W. Huang, M. Luo// Journal of Rare Earths, 2009. –Vol. 27. No.2. P. 418-424.
- 56. Wu, X. Textural–structural properties and soot oxidation activity of  $MnO_x$ -CeO<sub>2</sub> mixed oxides /X. Wu, S. Liu, D. Weng, F. Lin/ Catalysis Communications, 2011. –Vol. 12.  $N_2$ 5. P. 345-348.
- 57. Bose, S. Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> mixed oxide nano-powders / S. Bose, Y. Wu// Journal of the American Ceramic Society, 2005. –Vol. 88. №7. P. 1992-2002.
- 58. Khalil, K. M. S. Synthesis and characterization of mesoporous ceria/alumina nanocomposite materials via mixing of the corresponding ceria and alumina gel precursors /K. M. S. Khalil// Journal of Colloid and Interface Science, 2007. –Vol. 307. №1. P. 172-180.
- 59. Terribile, D. The preparation of high surface area CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by a surfactant-assisted approach /D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti// Catalysis Today, 1998. Vol. 43. №1-2. P. 79-88.
- 60. Huang, T.-J. CO Oxidation Behavior of Copper and Copper Oxides/ T.-J. Huang, D.-H. Tsai// Catal. Lett., −Vol. 87. 2003. − №3-4. − P. 173-178.
- 61. Huang, T.-J. Calcination conditions on copper/alumina catalysts for carbon monoxide oxidation and nitric oxide reduction/ T.-J. Huang, T.-C. Yu// Appl. Catal., 1991. –Vol. 71. №2. P. 275-282.
- 62. Kummer, J. T. Catalysts for automobile emission control/ J. T. Kummer//Prog. Energy Combust. Sci., 1980. –Vol. 6. №2. P. 177-199.
- 63. Wang, J. B. Synergistic Catalysis of Carbon Monoxide Oxidation over Copper Oxide Supported on Samaria-Doped Ceria / J. B. Wang, D. H. Tsai, T. J. Huang // J. Catal., 2002. –Vol. 208. №2. P. 370-380.

- 64. Skarman, B. Morphology and Structure of  $CuO_x/CeO_2$  Nanocomposite Catalysts Produced by Inert Gas Condensation: An HREM, EFTEM, XPS, and High-Energy Diffraction Study/B. Skarman, T. Nakayama, D. Grandjean, R.E. Benfield, E. Olsson, K. Niihara, L.R. Wallenberg// Chem. Mater., 2002. –Vol. 14.  $N_29$ . P. 3686-3699.
- 65. Skarman, B. Carbon Monoxide Oxidation on Nanostructured  $CuO_x/CeO_2$  Composite Particles Characterized by HREM, XPS, XAS, and High-Energy Diffraction/B. Skarman, D. Grandjean, R. E. Benfield, A. Hinz, A. Anderson, L. R. Wallenberg// J. Catal., 2002. –Vol. 211. Nol. –P. 119-133.
- 66. Tschope, A. Processing and structural evolution of nanocrystalline CuCeO<sub>2-x</sub> catalysts/ A. Tschope, J.Y. Ying, Y.-M. Chiang//Mater. Sci. Eng. A, 1995. –Vol. 204. №1-2. P. 267-271.
- 67. Avgouropoulos, G. Selective CO oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method/G. Avgouropoulos, T. Ioannides//Appl. Catal. A: Gen., 2003. –Vol. 244. №1. P. 155-167.
- 68. Kundakovic, L.K. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems/L.K. Kundakovic, M.F. Stephanopoulos// Appl. Catal. A: Gen., 1998. –Vol. 171. №1. P. 13-29.
- 69. Bechara, R. Preparation and characterization of copper-thorium oxide catalysts. 1. Solid solution of copper (II) in thoria: an ESR study/R. Bechara, G. Wrobel, C.F. Aissi, M. Guelton, J.P. Bonnelle, A. Abou-Kais//Chem. Mater., 1990. –Vol. 2. №5. P. 518-522.
- 70. Jiang, X.-Y. Effect of the addition of  $La_2O_3$  on TPR and TPD of  $CuO/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts/X.-Y. Jiang, R.-X. Zhou, P. Pan, B. Zhu, X.-X. Yuan, X.-M. Zheng//Appl.Catal. A: Gen., 1997. –Vol. 150. Nol. –P. 131-141.
- 71. Pillai, U. R. Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst /U. R. Pillai, S. Deevi// Phys. Chem, 2006. –Vol. 64. №1-2. P. 146-151.

- 72. Buciuman, F.C. A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides/ F.C. Buciuman, F. Patcas, T. Hahn// Chem. Eng. Process., 1999. –Vol. 38. №4-6. P. 563-569.
- 73. Whittle, D.M. Co-precipitated copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation: effect of precipitate ageing on catalyst activity/ D.M. Whittle, A.A. Mirzaei, J.S.J. Hargreaves, R.W. Joyner, C.J. Kiely, S.H. Taylor, G.J. Hutchings //Phys. Chem., 2002. –Vol. 4. №23. P. 5915-5920.
- 74. Taylor, S.H. Copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation/S.H. Taylor, G.J. Hutchings, A.A. Mirzaei//Chem. Commun., 1999. №15. P. 1373-1374.
- 75. Agrell, J. Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts Part I. Catalyst preparation and characterisation /J. Agrell, M. Boutonnet, I. Melia'n-Cabrera, J.L.G. Fierro//Appl. Catal. A:Gen., 2003. –Vol. 253. №1. P. 201-211.
- 76. Xi, X. Promotional effects of Ce, Mn and Fe oxides on  $CuO/SiO_2$  catalysts for CO oxidation/ X. Xi, S. Ma, J.-F. Chen, Y. Zhang //Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. –Vol. 2. N2. P. 1011-1017.
- 77. Merrill, D. R. The catalytic oxidation of carbon monoxide at ordinary temperatures/ D. R. Merrill, C. C. Scalione// J. Am. Chem. Soc.,1982. –Vol. 43. №9. P. 1921.
- 78. Yoon, C. The design and preparation of planar models of oxidation catalysts: I. Hopcalite/ C. Yoon, D. L. Cocke// J. Catal., 1988. –Vol. 113. №2. P. 267-280.
- 79. Mirzaei, A.A. Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: Effect of residual Na<sup>+</sup> acting as catalyst poison/A.A. Mirzaei, H.R. Shaterian, R.W. Joyner, M. Stockenhuber, S.H. Taylor, G.J. Hutchings// Catal. Commun., 2003. −Vol. 4. − №1. − P. 17-20.
- 80. Mirzaei, A.A. The X-ray photoelectron spectroscopy of surface composition of aged mixed copper manganese oxide catalysts/ A.A. Mirzaei, H.R. Shaterian, M. Kaykhaii// Appl. Surf. Sci., 2005. −Vol. 239. − №2. − P. 246-254.

- 81. Li, M. Kinetics of catalytic oxidation of CO over copper-manganese oxide catalyst/ M. Li, D.-H. Wang, X.-C. Shi, Z.-T. Zhang, T.-X. Dong // Separation and Purification Technology, 2007. –Vol. 57. №1. P. 147-151.
- 82. Cao, J.-L. Mesoporous CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation/ J.-L. Cao, Y. Wang, X.-L. Yu, S.-R. Wang, S.-H. Wu, Z.-Y. Yuan// Applied Catalysis B: Environmental, 2008. –Vol. 79. N = 1. P. 26-34.
- 83. Taylor, S. H. The preparation and activity of copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation/ S. H. Taylor , G. J. Hutchings , A. A. Mirzaei //Catalysis Today, 2003. –Vol. 84. №3-4. P. 113-119.
- 84. Pillai, U. R. Copper-zinc oxide and ceria promoted copper-zinc oxide as highly active catalysts for low temperature oxidation of carbon monoxide/ U. R. Pillai, S. Deevi// Applied Catalysis B: Environmental, 2006. −Vol. 65. − №1-2. − P. 110-117.
- 85. Marbán, G. Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide/ G. Marbán, A.B. Fuertes// Appl. Catal. B, 2005. −Vol. 57. − №1. − P. 43-53.
- 86. Kim, D.H. A CuO-CeO<sub>2</sub> mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures/ D.H. Kim, J.E. Cha //Catal. Lett., 2003. –Vol. 86 Nole -
- 87. Tang, X. L. Carbon monoxide oxidation over CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts/X.L. Tang, B.C. Zhang, Y. Li, Y.D. Xu, Q. Xin, W.J. Shen// Catal Today, 2004. Vol. 93-95. P. 191-198.
- 88. Zheng, X.-C. The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation/ X.-C. Zheng, S.-H. Wu, S.-P. Wang, S.-R. Wang, S.-M. Zhang, W.-P. Huang //Applied Catalysis A: General, 2005. −Vol. 283. − №1-2. − P. 217-223.

- 89. Luo, M.-F. TPR and TPD studies of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for low temperature CO oxidation / M.-F. Luo, X.-X. Yuan, X.-M. Zheng, Y.-J. Zhong //Appl. Catal. A, 1997. Vol. 162. P. 121-131.
- 90. Liu, W. Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: I. Catalyst composition and activity/ W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos// J. Catal., 1995. –Vol. 153. №2. P. 304-316.
- 91. Harrison, P.G. Nature and surface redox properties of copper(II)-promoted cerium(IV) oxide CO-oxidation catalysts/ P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Azelee, W. Daniell, D. Goldfarb // Chem. Mater., 2000. −Vol. 12. − №12. − P. 3715-3725.
- 92. Bjorn, S. Carbon monoxide oxidation on nanostructured  $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$  composite particles characterized by HREM, XPS, XAS, and high-energy diffraction /S. Bjorn, G. Didier, E.B. Robert, H. Andreas, A. Arne, L.R. Wallenberg// J. Catal., 2002. –Vol. 211. N01. P. 119-133.
- 93. Avgouropoulos, G. A comparative study of  $Pt/\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $Au/\alpha$ - $Fe_2O_3$  and CuO– $CeO_2$  catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen/ G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S.Hocevar, H.K. Matralis // Catal. Today, 2002. –Vol. 75. N01-4. P. 157-167.
- 94. Chen, G. Low temperature CO oxidation on Ni-promoted CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts / G. Chen, Q. Li, Y. Wei, W. Fang, Y. Yang // Chinese Journal of Catalysis, 2013. –Vol. 34. №2. P. 322-329.
- 95. Zou, Z.-Q. Synthesis and characterization of  $CuO/Ce_{1-x}Ti_xO_2$  catalysts used for low-temperature CO oxidation /Z.-Q. Zou, M. Meng, L.-H. Guo, Y.-Q. Zha // Journal of Hazardous Materials, 2009. –Vol. 163. No2-3. P. 835-842.
- 96. Knudsen, J. Low-temperature CO oxidation on Ni(111) and on a Au/Ni(111) surface alloy /J. Knudsen, L.R. Merte, G. Peng, R.T. Vang, A. Resta, E. L.gsgaard, J.N. Andersen, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, // ACS Nano, 2010. –Vol. 4. №8. P. 4380-4387.

- 97. Han, S.W. CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature / S.W. Han, D.H. Kim, M.-G. Jeong, K. J. Park, Y. D. Kim // Chemical Engineering Journal, 2016. –Vol. 283. P. 992-998.
- 98. Liu, X. Heterosturcture  $NiO/Ce_{1-x}Ni_xO_2$ : synthesis and synergistic effect of simultaneous surface modification and internal doping for superior catalytic performance / X. Liu, Y. Zuo, L. Li, X. Huang, G. Li // RSC Advances, 2014. -Vol. 4. Nol. 3. -P. 6397.
- 99. Gómez-Cuaspud, J.A. Nanostructured metal oxides obtained by means polymerization-combustion at low temperature for CO selective oxidation / J.A. Gómez-Cuaspud, M. Schmal // International Journal of Hydrogen Energy, 2013. − Vol. 38. − №18. − P. 7458-7468.
- 100. Mahammadunnisa, S. NiO/Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$ </sub> as an alternative to noble metal catalysts for CO oxidation / S. Mahammadunnisa, M.K. Reddy, N. Lingaiah, S. // Catalysis Science & Technology, 2013. No. 3. P. 730-736.
- 101. Wang, Y. Catalytic reduction of NO by CO over NiO/CeO<sub>2</sub> catalyst in stoichiometric NO/CO and NO/CO/O<sub>2</sub> reaction / Y. Wang, A.M. Zhu, Y.Z. Zhang, C.T. Au, X.F. Yang, C. Shi. // Applied Catalysis B: Environmental, 2008. –Vol. 81. N = 1-2. P. 141-149.
- 102. Qiao, D.S. Effect of water vapor on the CO and CH<sub>4</sub> catalytic oxidation over CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (M=Cu, Mn, Fe, Co, and Ni) mixed oxide / D.S. Qiao, G.Z. Lu, Y. Guo, Y.Q. Wang, Y.L. Guo. // J. Rare Earth, 2010. −Vol. 28. − №5. − P. 742-746.
- 103. Chary, K.V.R. Synthesis and high performance of ceria supported nickel catalysts for hydrodechlorination reaction / K.V.R. Chary, P.V.R. Rao, V. Vishwanathan. // Catal. Commun., 2006. −Vol. 7. − №12. − P. 974-978.
- 104. Сименцова, И.И. Влияние структуры соединения-предшественника на каталитические свойства никель-хромовых катализаторов реакций гидрирования / И. И. Сименцова, Т. П. Минюкова, А. А. Хасин, Е. В. Докучиц, Л. П. Давыдова, И. Ю. Молина, Л. М. Плясова, Г. Н. Кустова, Т. М. Юрьева // Известия академии наук, 2010. №11. С.2002.

- 105. Stranzenbach, M. Equivalent circuit analysis on  $NO_x$  impedancemetric gas sensors / M. Stranzenbach, B. Saruhan // Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. –Vol. 137. N01. P. 154-163.
- 106. Ptak, M. Temperature-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn–Teller distorted NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders / M.Ptak, M.Maczka, A.Gągor, A.Pikul, L.Macalik, J.Hanuza, J.Solid. // State Chem., 2013. Vol. 201. P. 270-279.
- 107. Li, N.-H. Stabilization of nickel-laden sludge by a high-temperature NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesis process / N.-H. Li, Y.-H.Chen, C.-Y.Hu, C.-H.Hsieh, S.-L.Lo // J.Hazardous.Mater., 2011. Vol. 198. P. 356-361.
- 108. Klemme, S. Thermodynamic properties of nickel chromite (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) based on adiabatic calorimetry at low temperatures / S. Klemme,J.VanMiltenburg. // Phys.Chem.Miner., 2002. –Vol. 29. №10. P. 663-667.
- 109. AbuBakar, S. Structural and paramagnetic behavior of spinel NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by thermal treatment method: Effect of calcination temperature / S. AbuBakar, N. Soltani, W. M. MatYunus, E. Saion, A. Bahrami // Solid StateCommunications, 2014. Vol. 192. P. 15-19.
- 110. Ishibashi, H. Structural transition of spinel compound  $NiCr_2O_4$  at ferrimagnetic transition temperature /H. Ishibashi, T. Yasumi// Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. –Vol. 310. No2. P. 610-612.
- 111. Crottaz, O. Jumping crystals of the spinels NiCr2O4 and CuCr2O4 / O. Crottaz, F. Kubelb, H. Schmida.// J. Mater. Chem., 1997. –Vol. 7 №1. P. 143-146.
- 112. Laine, J. Surface copper enrichment by reduction of copper-chromite catalyst for carbon monoxide oxidation. / J. Laine, J. Brito, F. Severino// Catal. Letters, 1990. -Vol. 5 N 1. -P. 45-54.
- 113. Pantaleo, G. Support effect on the structure and CO oxidation activity of Cu- Cr mixed oxides over  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$ . / G. Pantaleo, L.F. Liotta, A.M. Venezia, G. Deganello, E.M. Ezzo, M.A. Kherbawi, H. Atia// Mater Chem Phys, 2009. –Vol. 114 N2-3. P. 604-611.

- 114. Xavier, K.O. Support effects on Cu-Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation. / K.O. Xavier, K.K.A. Rashid, B. Sen, K.K.M. Yusuff, J. Chacko // Stud. Surf. Sci. Catal., 1998. Vol. 113. P. 821-828.
- 115. Hertl, W. Mechanism of carbon monoxide and hydrocarbon oxidation on copper chromite. / W. Hertl, R.J. Farrauto// J. Catal., 1973. –Vol. 29 №2. P. 352-360.
- 116. Park, P. W. Characterization and CO oxidation activity of Cu/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts /P. W. Park, J.S. Ledford// Ind. Eng. Chem. Res., 1998. Vol. 37. N gar 3. P. 887-893.
- 117. Morgan, W. L. Active sites on a copper chromite catalyst. / W. L. Morgan, R.J. Farrauto // J. Catal., 1973. –Vol. 31. №1. P. 140-142.
- 118. Prasad, R. Design of a compact and versatile bench scale tubular reactor / R. Prasad, G. Rattan // Bull. Chem. React. Eng. Catal., 2009. –Vol. 4. №1. P. 5-9.
- 119. Farrauto, R.J. Poisoning by  $SO_x$  of some base metal oxide auto exhaust catalysts. /R.J. Farrauto, B. Wedding // J. Catal., 1973. –Vol. 33. N02. P. 249-255.
- 120. Frazer, J.C.W. Adsorption on chromite catalysts / J.C.W. Frazer, C.G. Albert/ J. Phys. Chem., 1936. –Vol. 40. №1. P. 101-112.
- 121. Shelef, M. The oxidation of CO by  $O_2$  and by NO on supported chromium oxide and other metal oxide catalysts / M. Shelef, K. Otto, H. Gandhi // J. Catal., 1968. –Vol. 12.  $N_2$ 4. P. 361-375.
- 122. Solovev, S. A. Structural and functional design of catalytic converters for emissions from internal combustion engines / S.A. Solovev, S.N. Orlik // Kinet. Catal, 2009. –Vol.  $50. N \cdot 5. P. 734-744$ .
- 123. Stegenga, S. Nitric oxide reduction and carbon monoxide oxidation over carbon-supported copper-chromium catalysts / S. Stegenga, R.van Soest, F. Kapteijn, J.A. Moulijn // Appl. Catal. B: Environ, 1993. –Vol. 2. №4. P. 257-275.

- 124. Murthy, K. S. R. C. CO oxidation on substituted copper chromite spinel oxide catalysts /K.S.R.C. Murthy, J. Ghose// J. Catal., 1994. –Vol. 147. №1. P. 171-176.
- 125. Bartholomew, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. /C.H. Bartholomew // Appl Catal A: Gen., 2001. –Vol. 212. №1-2. P. 17-60.
- 126. Kim, Y-W. Deactivation of supported copper chromite catalyst by sulfur dioxide or water vapour. / Y-W. Kim, H-K. Rhee, Y-Y. Kim, I-S. Choi // Hwahak Konghak, 1987. –Vol. 25. №5. P. 454-459.
- 127. U.S. Patent 3897367/ Metal Oxide Catalytic Compositions. / Lauder A., опублик. 1975.
- 128. Gandhi, H.S. Automotive exhaust catalysis. / H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe // J. Catal., 2003. –Vol. 216. №1-2. P. 433-442.
- 129. Acres, G.J.K. The development of catalysts for emission control from motor vehicles: early research at Johnson Matthey. /G.J.K. Acres, B. Harrison// Top Catal., 2004. –Vol. 28. N1-4. P.3-11.
- 130. Royer, S. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. / S. Royer, D. Duprez // Chem. Cat. Chem., 2011. –Vol. 3. №1. P. 24-65.
- 131. Prasad, R. A review on CO oxidation over copper chromite catalyst / R. Prasad, P. Singh // Catalysis Reviews, 2012. –Vol. 54. №2. P. 224-279.
- 132. Xanthopoulou, G. Catalytic oxidation of CO over a Cu-Cr oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis /G. Xanthopoulou, G. Vekinis// Appl. Cat. Ser. B, 1998. Vol. 19. №1. P. 37-44.
- 133. Xanthopoulou, G. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis /G. Xanthopoulou, G. Vekinis// Adv. Environ. Res., 2001. Vol. 5. №2. P. 117-128.
- 134. Боресков, Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды./ Г.К. Боресков. Новосибирск: Наука, 1987. 536 с.

- 135. Geus, J.W. Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts /J.W. Geus, G. Ponceler, P. Grange, P.A. Jacobs// In: Preparation of catalysts III. Studies in surface science and catalysis, 1983. Vol. 16. P.1-33.
- 136. Мухленов, И.П. Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко; под ред. проф. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1989. 272 с.
- 137. Дзисько, В.А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова.- Новосибирск: Наука, 1978. 380 с.
- 138. Сыркин, В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация/ В.Г. Сыркин. М.: Наука, 2000. 496 с.
- 139. Ivanova, T. Structure and optical properties of CVD molybdenum oxide films for electrochromic application / T. Ivanova, K.A. Gesheva, A. Szekeres // J. Solid State Electrochem., 2002. −Vol. 7. − №1. − P. 21-24.
- 140. Ivanova, T. Electrochromic properties of atmospheric CVD  $MoO_3$  and  $MoO_3$ – $WO_3$  films and their application in electrochromic devices / T. Ivanova, K.A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, E. Tzvetkova // Materials Science and Engineering B, 2005. –Vol. 119. Noolean 232-239.
- 141. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ : учеб. пособие для вузов./ О. В. Крылов. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
- 142. А.с. №255221 СССР. Способ синтеза тугоплавких неорганических оединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская (СССР), 1967. Пат. 2088668 (Франция), 1972. Пат 3726643 (США), 1973. Пат. 1321084 (Англия), 1974. Пат. 1098839 (Япония), 1982
- 143. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро // Доклады АН СССР. Т. 204. 1972. №2. С. 336-339.
- 144. Мержанов, А. Г. 40 лет СВС: счастливая судьба научного открытия / А. Г. Мержанов. Черноголовка: ИСМАН, 2007. 211 с.

- 145. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. М.: Машиностроение–1, 2007. 567 с.
- 146. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. М.: МИСИС, 2011. 377 с.
- 147. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов / А.С.Рогачев, А.С. Мукасьян. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
- 148. Amosov A.P. Principles and methods for regulation of dispersed structure of SHS powders: from monocrystallites to nanoparticles. / A.P. Amosov, I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov, A.E. Sytchev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2005. –Vol. 14. №3. P. 165-186.
- 149. Kingsley, J.J. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α-alumina and related oxide materials / J.J. Kingsley, K.C. Patil // Materials letters, 1988. –Vol.. 6. №11-12. P. 427-432.
- 150. Chick, L.A. Glycine Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders / L.A. Chick, L.R. Pederson, G. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos // Mater. Lett., 1990. –Vol. 10. №1-2. P. 6-12.
- 151. Patil, K.C. Combustion Synthesis: An Update / K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2002. −Vol. 6. − №6. − P. 507-512.
- 152. Varma, A. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / A. Varma, A. S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K. V. Manukyan // Chem. Rev., 2016. Vol.116 №23. P.14493-14586.
- 153. Журавлёв, В.Д. Синтез функциональных материалов в реакциях горения В.Д. Журавлёв, В.Г. Бамбуров, Л.В. Ермакова, Н.И. Лобачевская // Ядерная физика и инжиниринг, 2014. Т. 5. № 6. С. 505-523.
- 154. Varma, A. Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties. / A. Varma, A. S. Mukasyan, K. T.

- Deshpande, P. Pranda, P. R. Erri // MRS Online Proc. Libr., 2003. Vol. 800. P. 1-12.
- 155. Patil, K. C. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications / K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S. T. Aruna Singapore: World Scientific, 2008. P.364.
- 156. Thoda, O. Review of Recent Studies on Solution Combustion Synthesis of Nanostructured Catalysts / O. Thoda, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, A. Chroneos//Adv. Eng. Mater., 2018. –Vol. 20. № 8. P. 1800047.
- 157. Xanthopoulou, G. Catalytic Properties of the SHS products –Review /G. Xanthopoulou. // Advances in Science and Technology, 2010. Vol. 63. P. 287-296.
- 158. Gladoun, G. (Xanthopoulou). Self-propagating High-temperature Synthesis of Catalysts and Supports / G. Gladoun (Xanthopoulou) // Kazakh Institute of Scientific and Technical Information, Kazakhstan 1990.
- 159. Gladoun, G. (Xanthopoulou). Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Catalysts and Carriers / G. Gladoun (Xanthopoulou) // D. Sc. Dissertation, Moscow 1991.
- 160. Gladoun-Xanthopoulou, G. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Catalysts and Supports / G. Gladoun-Xanthopoulou // Int. J. SHS, 1994. –Vol. 3. № 1. P.51-58.
- 161. Gladoun-Xanthopoulou, G. The combustion wave structure of SHS systems based on iron and manganese oxides / G. Gladoun-Xanthopoulou, V. Sergienko, G. Ksandopulo // Int.J. Self-Prop. High-Temp. Synth., 1997. –Vol. 6. № 4. P. 399-404.
- 162. Grigoryan, E.N. SHS catalysts and supports. / E.N. Grigoryan // International Journal of Self-Propagating High-temperature Synthesis, 1997. №6. P.307.
- 163. Marinou, A. Synthesis and Heat Treatment of Sprayed High-Temperature NiAl-Ni3Al Coatings by In- Flight combustion Synthesis (CAFSY) /

- A. Marinou, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, A. Lekatou, M. Vardavoulias. // Int. Journal of SHS, 2015. –Vol. 24. №4. P. 192-201.
- 164. Патент 1729028. Способ получения катализатора для синтеза органических веществ СССР / Гладун Г. Г., Орынбекова Ж. Г, Ксандопуло Г. И, Григорян Э. А, Мержанов А. Г, Боровинская И. П, Нерсесян М. Д.
- 165. Xanthopoulou, G. Oxidative dehydrodimerization of methane using lead and samarium based catalysts made by self-propagating high-temperature synthesis / G. Xanthopoulou // Appl. Cat. Ser. A, 1999. –Vol. 185. № 185. P. 185-192.
- 166. Тавадян, Л.А. Катализ и ингибирование сопряженного окисления альдегидов и олефинов /Л.А. Тавадян, С.А. Маслов, Э.А. БлюмБерг и др. //Нефтехимия, 1978. Т.18.- С.667.
- 167. G.N.Khirnova, M.G.Bulygin, E.A.Blumberg: Neftekhimia, 1981. − №21(2). − P. 250.
- 168. E.A.Blumberg and Yu.D.Novikov: Review of Sci. and Tech, Kinetica i Kataliz (1984)
- 169. T.K.Oganesyan, G.S.Gukasyan and A.B.Nalbandyan: Armenian Chim Zh.,1988. –Vol. 41, №1-2 p.50.
- 170. Chinarro, E. Ceramics based on SmCoO<sub>3-δ</sub> prepared by combustion synthesis as catalysts in hydrocarbon partial / E.Chinarro, J.Jurado. // Oxidation Key Engineering Materials, 2002. –Vol. 206-213. P. 1227-1230.
- 171. Xanthopoulou, G. Oxide catalysts for pyrolysis of diesel fuel made by self-propagating high-temperature synthesis, I: Cobalt-modified Mg-Al spinel catalysts / G. Xanthopoulou // Appl. Cat., Ser. A, 1999. − Vol. 182. − №2. − P. 285-295.
- 172. Патент РФ 2050192. Способ получения никелевого катализатора типа ренея/ Мержанов А.Г., Григорян Э.А., Писарев Р.В., Найбороденко Ю.С., Филатов В.М., Лавренчук Г.В., Лунин В.В., Сычев Н.Н., Мещерякова Е.В.

- 173. Борщ, В.Н. СВС сложных интерметаллидов и их применение для производства многофункциональных полиметаллических катализаторов / В.Н. Борщ, В.Н. Санин, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид // ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ. Под общей редакцией С.М. Алдошина и М.И. Алымова М.: ИПХФ РАН и ИСМАН, 2018. С. 395-428.
- 174. Tungatarova, S. A. New Composite Materials Prepared by Solution Combustion Synthesis for Catalytic Reforming of Methane / S. A. Tungatarova, G. Xanthopoulou, K. Karanasios, T. S. Baizhumanova, M. Zhumabek, G. Kaumenovac. // Chemical engineering transactions, 2017. –Vol. 61. P. 1921-1926.
- 175. Григорян, Э.А. Катализаторы XXI века/ Э.А. Григорян, А.Г. Мержанов// Наука-производству, 1998. №3(5). С.30-41.
- 176. Xanthopoulou, G. Deep methane oxidation on catalysts made by SHS / G. Xanthopoulou, G Vekinis. // Applied Catalysis A: General, 2000. –Vol. 199. №199. P. 227-238.
- 177. Fraga, M. A. Supported Pd Catalyst for High-Temperature Methane Combustion: Examining the Combustion Synthesis Preparation Method / M. A. Fraga, M. C. Greca, L. G. Appel // ACS Symposium Series, 2003. –Vol. 47. № 1. P. 375-385.
- 178. Fraga, M. A. Combustion Synthesis as a Preparation Method of Perovskites with Cerium for Metane Oxidation / M. A. Fraga, R. A. Pereira and M. C. Greca. // Materials Science Forum, 2006. Vol. 530-531. P. 696-701.
- 179. Rodivilov, S.M. Study of activity of SHS block catalysts in process of burning out of sootfor the purifying of outgoing gases of diesel motor. / S.M. Rodivilov, S. Gostev, G. Gladoun. // In:Proceedings of the International Symposium on 'BlockSupports and Catalysts of Honeycomb Structure', Sankt-Petersburg, Russia, 1995. P. 18.
- 180. Martirosyan, K.S. Carbon combustion synthesis of nanostructured perovskites / K.S. Martirosyan, D. Litvinov, D. Luss // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2007. –Vol. 16. N21. P. 36-45.

- 181. Hirano, T. Self-propagating high-temperature synthesis with post-heat treatment of  $La_xSr_xFeO_3$  (x=0-1) perovskite as catalyst for soot combustion / T. Hirano, T. Tosho, T.Watanabe, T. Akiyama. // Journal of Alloys and Compounds, 2000. Vol. 470. No1-2. P. 245-249.
- 182. Taniguchi, K. Mechanical Activation of Self-Propagating High-Temperature-Synthesized LaFeO3 to be Used as Catalyst for Diesel Soot Oxidation / K. Taniguchi, T. Hirano, T. Tosho, T. Akiyama. // Catalysis Letters, 2009. –Vol. 130. №3-4. P. 362-366.
- 183. Borshch, V. N. SHS-Produced 3-sialons as supports for oxidation catalysts / V. N. Borshch, S. Ya. Zhuk, N. A. Vakin, K. L. Smirnov, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2009. –Vol. 18. №1. P. 38-41.
- 184. Pimentel, P.M. Combustion Synthesis of  $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$  spinel for catalytic applications / P.M. Pimentel, M.F. Ginani, Antonio Eduardo Martinelli, D.M.A. Melo, A.M. Garrido Pedrosa, M.A.F. Melo. // Material Science Forum, 2005. Vol. 498-499. P. 663-668.
- 185. Завьялова, У.Ф. Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, синтезированные методом горения. / У.Ф. Завьялова, В.Ф.Третьяков, Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г. // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, выпуск 13, №6, с. 735.
- 186. Zav'yalova, U.F. Self-propagating synthesis of  $Pd-CeO_2/Al_2O_3$  automotive monolith catalysts / U.F. Zav'yalova, P.S. Barbashova, A.S. Lermontov, N.B. Shitova, V.F. Tret'yakov, T.N. Burdeinaya, V.V. Lunin, V.A. Drozdov, S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, P.G. Tsyrul'nikov // Kinetics and Catalysis, 2007. Vol. 48. Nol. P. 162-167.
- 187. Уваров, В.И., Разработка мембраны с использованием технологического горения для процесса дегидрирования углеводородов. / В.И. Уваров, М.И. Алымов, В.Э. Лорян, Р.Д. Капустин, А.С. Федотов, М.В. Цодиков // Новые огнеупоры, 2019. №8. С. 59-62.

- 188. Matti, M. M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A Review. / M. M. Matti // J. Aerosol Sci., 2007. –Vol. 38. №11. P. 1079-1118.
- 189. Russo, N. Promotion effect of Au on perovskite catalysts for the regeneration of diesel particulate filters / N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia// Catal. Today, 2008. –Vol. 137. №2-4. P. 306-311.
- 190. Mescia, D. Towards a single brick solution for the abatement of  $NO_x$  and soot from diesel engine exhausts / D. Mescia, J. Caroca, C. N. Russo, N. Labhsetwar, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia // Catal.Today, 2008. –Vol. 137. Noolean2-4. P. 300-305.
- 191. Andreoli, S.  $MnO_x$ - $CeO_2$  catalysts synthesized by solution combustion synthesis for the low-temperature  $NH_3$ -SCR / S. Andreoli, F. A. Deorsola, R. Pirone,// Catal. Today, 2015. -Vol. 253. -P. 199-206.
- 192. Furfori, S. Towards practical application of lanthanum ferrite catalysts for NO reduction with  $H_2$  /S. Furfori, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino// J. Chem. Eng., 2009. –Vol. 154. N1-3. P. 348-354.
- 193. Roy, S. Low- Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over  $Ti_{0.9}M_{0.1}O_{2-\delta}$  (M = Cr, Mn, Fe, Co, Cu) /S. Roy, B. Viswanath, M. S. Hegde, G. Madras// J. Phys. Chem., 2008. –Vol. 112. N015. P. 6002-6012.
- 194. Guan, B. Effect of ignition temperature for combustion synthesis on the selective catalytic reduction of  $NO_x$  with  $NH_3$  over  $Ti_{0.9}Ce_{0.05}V_{0.05}O_{2-\delta}$  nanocomposites catalysts prepared by solution combustion route / H. Lin, L. Zhu, B. Tian, Z. Huang,// J. Chem. Eng., 2012. –Vol. 181-182. P. 307-322.
- 195. Bera, P. Studies on Cu/CeO<sub>2</sub>: A new NO reduction catalyst / P. Bera, S. T. Aruna, K. C. Patil, M. S. Hegde// J. Catal., 1999. –Vol. 186. N21. P. 36-44.
- 196. Bera, P. Characterization and catalytic properties of combustion syntesized Au/CeO<sub>2</sub> /P. Bera, M. S. Hegde// Catal. Lett., 2002. –Vol. 79. №1-4. P. 75-81.

- 197. Bera, P. Ionic dispersion of Pt and Pd on CeO<sub>2</sub> by combustion method:effect of metal—ceria interaction on catalytic activities for NO reduction and CO and hydrocarbon oxidation / P. Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, M.S. Hegde,// J. Catal., 2000. –Vol. 196. №2. P. 293-301.
- 198. Cross, A. In Situ Preparation of Highly Stable Ni-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis / A. Cross, S.I. Roslyakov, Kh.V. Manukyan, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, D.Yu. Kovalev, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan // The Journal of Physical Chemistry C, 2014. − Vol. 118 − №45. − P. 26191-26198.
- 199. Priolkar, K. R. Formation of  $Ce_{1-x}Pd_xO_{2-\delta}$  solid solution in combustion-synthesized Pd/CeO<sub>2</sub> catalyst: XRD, XPS, and EXAFS investigation / K. R. Priolkar, P. Bera, P. R. Sarode, M. S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, N. P. Lalla// Chem. Mater., 2002. –Vol. 14. N25. P. 2120-2128.
- 200. Hegde, M. S. Noble metal ionic catalysts / M. S. Hegde, G. Madras, K. C. Patil// Acc. Chem. Res., 2009. –Vol. 42 №6. P. 704-712.
- 201. Morfin, F. Synergy between hydrogen and ceria in Pt-catalyzed CO oxidation: an investigation on Pt-CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by solution combustion / F. Morfin, T.-S. Nguyen, J.-L. Rousset, L. Piccolo// Appl. Catal., B, 2016. Vol. 197. P. 2-13.
- 202. Deshpande, P. A. CO oxidation by  $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CeAlO_3$  hybrid oxides / P. A. Deshpande, S. T. Aruna, G. Madras // Catal. Sci. Technol., 2011. Vol. 1. N o 9. P. 1683-1691.
- 203. Reddy, L. H. A rapid microwave-assisted solution combustion synthesis of CuO promoted  $CeO_2$ - $M_xO_y$  (M = Zr, La, Pr and Sm) catalysts for CO oxidation / L. H. Reddy, G. K. Reddy, D. Devaiah, B. M. Reddy, // Appl. Catal., A, 2012. –Vol. 445-446. P. 297-305.
- 204. Nhiema, D. N. Catalytic oxidation of carbon monoxide over nanostructured  $CeO_2$ – $Al_2O_3$  prepared by combustion method using polyvinyl alcohol / D. N. Nhiema, L. M. Daia, N. D. Van, D. T. Lim// Ceramics International, 2013. –Vol. 39. No. 200 P. 3381-3385.

- 205. Hu, T. Preparation of a Cu–Ce–O catalyst by urea combustion for removing CO from hydrogen/T. Hu, J. Yang, J. Zhao, D. Wang, H. Song, L. Chou// Chinese Journal of Catalysis, 2007. –Vol. 10. №28. P. 844-846.
- 206. Ziaei-Azad, H. Effects of Pd on enhancement of oxidation activity of LaBO<sub>3</sub> (B = Mn, Fe, Co and Ni) pervoskite catalysts for pollution abatement from natural gas fueled vehicles / H. Ziaei-Azad, A. Khodadadi, P. Esmaeilnejad-Ahranjani, Y. Mortazavi // Appl. Catal., B, 2011. –Vol. 102. №1-2. P. 62-70.
- 207. Yan, C.-F. Synthesis of mesoporous Co–Ce oxides catalysts by glycine-nitrate combustion approach for CO preferential oxidation reaction in excess H<sub>2</sub>/ C.-F. Yan, H. Chen, R.-R. Hu, S. Huang, W. Luo, C. Guo, M. Li, W. Li // International Journal of Hydrogen Energy, 2014. Vol. 39. №32. P. 18695-18701.
- 208. Manova, E. Nanosized iron and iron—cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition / E. Manova, T. Tsoncheva, C. Estournès, D. Paneva, K.Tenchev, I. Mitov, L. Petrov// Appl. Catal.A., 2006 −Vol. 300. − №2. − P. 170-180.
- 209. Stegenga, S. Nitric oxide reduction and carbon monoxide oxidation over carbon-supported copper-chromium catalysts / S. Stegenga, F. Kapteijn, J. A. Moulijn. //Applied Catalysis B: Environmental, 1993. –Vol. 2. №4. P. 257-275.
- 210. Soloviev, S. Oxidation of diesel soot on binary oxide Cu-Cr(Co)-based monoliths / S. Soloviev, A. Kapran, Y. Kurylets.// Journal of Environmental Sciences, 2015. –Vol. 28. P. 171-177.
- 211. Terlecki Baricevic, A. Activity and sulphur tolerance of monophase spinels in carbon monoxide and  $C_xH_y$  oxidation /A. Terlecki Baricevic, B. Grbic, D. Jovanovic, S. Angelov, D. Mehandziev, C. Marinova, P. Kirilov-Stefanov //Applied Catalysis, 1989. –Vol. 47. N01. P. 145-153.
- 212. Nien, Y.-T. Antibacterial property of CuCrO<sub>2</sub> nanopowders prepared by a self-combustion glycine nitrate process / Y.-T. Nien, M.-R. Hu, T.-W. Chiu, J.-S. Chu // Materials Chemistry and Physics, 2016. Vol. 179. P. 182-188.

- 213. Wang, P. Fabrication and electrochemical properties of  $CuCrO_2$  anode obtained by a sol–gel method / P. Wang, P. Li, T.-F. Yi, X. Lin, Y.-R. Zhu, L. Shao, M. Shui, N. Long, J. Shu // Ceramics International, 2015. –Vol. 41.  $N_2$  5. P. 6668-6675.
- 214. Li, W. Cu-Cr-O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants / W. Li, H. Cheng // Solid State Sciences, 2007. –Vol.  $9. N_2 8. P. 750-755$ .
- 215. Carotenuto, G. Hydrogen production by ethanol decomposition and partial oxidation over copper/copper-chromite based catalysts prepared by combustion synthesis / G. Carotenuto, A. Kumar, J. Miller, A. Mukasyan, E. Santacesaria, E.E. Wolf. // Catalysis Today, 2013. –Vol. 203. P. 163-175.
- 216. Sathiskumar, P. S. Solution combustion synthesis of nanosized copper chromite and its use as a burn rate modifier in solid propellants / P. S. Sathiskumar, C. R. Thomas, G. Madras. // Ind. Eng. Chem. Res., 2012. –Vol. 51. №30. P. 10108-10116.
- 217. Ragupathi, C. Combustion Synthesis, Structure, Magnetic and Optical Properties of Cobalt Aluminate Spinel Nanocrystals / C. Ragupathi, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, M. Bououdina.// Ceram. Int., 2014. −Vol. 40 − №8. − P. 13067-13074.
- 218. Salem, S. Relationship between Gel Rheology and Specific Surface Area of Nano-Sized CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powder Manufactured by Autoignition Technique/Salem, S. // Mater. Lett., 2015. Vol. 139. P. 498-500.
- 219. Ragupathi, C. Synthesis, Characterization of Nickel Aluminate Nanoparticles by Microwave Combustion Method and Their Catalytic Properties/C. Ragupathi, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy// Mater. Sci. Eng., B: 2014. Vol. 184. P. 18-25.
- 220. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. М.: МИСИС, 1994. 128 с.
- 221. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. М.: Атомиздат, 1977. – 237 с.

- 222. Карнаухов, А. П. Адсорбция и текстура дисперсных и пористых материалов/ А. П. Карнаухов. Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1999. 470 с.
- 223. Росляков С.И. Получение нанокристаллических порошков Ni и  $Fe_2O_3$  методом CBC в растворах и исследование их каталитических и магнитных свойств: дис... канд. техн. наук. Москва: МИСИС, 2016. 146 с.
- 224. Khaliullin, Sh. M. Solution-combustion synthesis of oxide nanoparticles from nitrate solutions containing glycine and urea: Thermodynamic aspects / Sh.M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V. G. Bamburov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis., 2016. − Vol. 25. − №3 − P. 139-148.
- 225. Khaliullin, Sh. M. Solution-combustion synthesis of MZrO<sub>3</sub> zirconates (M = Ca, Sr, Ba) in open reactor: Thermodynamic analysis and experiment/ Sh.M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V. G. Bamburov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.,  $2017. Vol.\ 26 N = 2 P.\ 93-101$ .
- 226. González-Cortés, L.S. Fundamentals, Properties and Applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (SCS) /L.S. González-Cortés, F.E. Imbert // Applied Catalysis A: General., 2013 Vol. 452. P. 117-131.
- 227. Ширяев, А.А. Особенности использования метода термодинамического анализа при исследовании процессов СВС/ А.А. Ширяев // Инженерно-физический журнал. 1993. Т. 65. №4. С.412-419.
- 228. Mukasyan, A.S. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials/A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // Proceedings of the Combustion Institute. 2007. Vol. 31. №3. P. 1789-1795.
- 229. Munir, Z.A. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini // Mater. Sci. Rep., 1989. –Vol. 3. №6. P. 277-365.
- 230. Лидин Р.А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.

- 231. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Реакции неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2007. 637 с.
- 232. Jain, S.R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures/ S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker // Combustion and Flame, 1981. Vol. 40. P. 71-79.

### ПРИЛОЖЕНИЯ

«УТВЕРЖДАЮ» Проректор по учебной работе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доктор педагогических наук, профессор 2019 г.

### **AKT**

внедрения материалов диссертационной работы НОВИКОВА Владислава Александровича в учебный процесс

Настояшим актом подтверждается, что Новиковым Владиславом Александровичем было произведено внедрение результатов диссертационной работы «Растворный СВС наноструктурных материалов на основе медно-хромовой и никельхромовой шпинелей и их каталитическая активность в процессе окисления монооксида углерода» в учебный процесс на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» факультета машиностроения, металлургии и транспорта ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ).

Материалы диссертации были использованы при подготовке бакалавров по направлению 22.03.01 – Материаловедение и технологии материалов (профили «Материаловедение и технология новых материалов», «Нанотехнологии») и магистров по направлению 22.04.01 – Материаловедение и технологии материалов (магистерская «Материаловедение И технологии материалов»). Полученные экспериментальные данные и методики, разработанные в диссертации, вошли в лекции и лабораторные работы по дисциплинам «Процессы получения наноматериалов», «Свойства и применение наноматериалов» и «Теория, технология и материалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», а также были использованы при подготовке курсовых проектов и выпускных квалификационных работ магистров и бакалавров.

Декан факультета машиностроения, металлургии

и транспорта СамГТУ,

д.т.н. профессор

К.В. Никитин

Заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» д.ф.-м.н. профессор

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе

ФГАОУ ВО «Самарский национальный уназовательский университет

имени академика С.П. Королева»,

кандидат физико-математических наук, доцент

А.В. Гаврилов 2019 г.

TEST OF THE PROPERTY OF THE PR

#### **AKT**

# внедрения материалов диссертационной работы НОВИКОВА Владислава Александровича в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что Новиковым Владиславом Александровичем было произведено внедрение результатов диссертационной работы «Растворный СВС наноструктурных материалов на основе медно-хромовой и никельхромовой шпинелей и их каталитическая активность в процессе окисления монооксида углерода» в учебный процесс на кафедре теории двигателей летательных аппаратов Института двигателей и энергетических установок ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет)

Материалы диссертации были использованы при подготовке студентов по направлению 24.05.02 — Проектирование авиационных и ракетных двигателей (инновационные технологии в ракетном двигателестроении). Нанесенные на тканевые носители порошки медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей, полученные методом растворного СВС, были использованы в качестве каталитических нейтрализаторов на установке по изучению режимов горения в газотурбинных двигателях при проведении лабораторной работы «Определение эффективности дожигания СО на лабораторном каталитическом конвертере».

Директор Института двигателей и энергетических установок Самарского университета д.т.н. профессор

Заведующий кафедрой теории двигателей летательных аппаратов д.т.н. профессор

А.И. Ермаков

А.Б. Прокофьев