

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Новикова Владислава Александровича «РАСТВОРНЫЙ СВС НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДНО-ХРОМОВОЙ И НИКЕЛЬ-ХРОМОВОЙ ШПИНЕЛЕЙ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность темы диссертационной работы

Одним из важных направлений современной науки и техники является разработка конкурентоспособных методов получения новых функциональных материалов, обладающих повышенной каталитической активностью. Применяемые в настоящее время катализаторы нейтрализации выбросов токсичного монооксида углерода на основе благородных металлов являются дефицитными и дорогими для широкого применения. В связи с этим активно стимулируются исследования по созданию высокоактивных недорогих катализаторов, состоящих из простых и более доступных оксидов неблагородных металлов. Наибольший интерес среди них представляют многокомпонентные медь- и никельсодержащие оксидные катализаторы со структурой шпинели. Однако традиционные технологии их получения, энергозатратны, многостадийны и, как правило, требуют дорогостоящего оборудования. Поэтому актуальность решаемых в рассматриваемой работе задач по разработке новых методов синтеза таких шпинельных катализаторов не вызывает сомнений.

Одним из перспективных методов решения поставленных задач вполне обоснованно рассматривается самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), с применением которого получены высокоактивные катализаторы на основе нитридов, карбидов, интерметаллидов. Однако такой метод в классическом варианте, основанный на высокотемпературном окислении исходных компонентов, приводит к спеканию продуктов горения и существенно затрудняет получение порошков на их основе с высокой удельной поверхностью. В этой связи целесообразно рассмотрение альтернативного в определенной степени процесса, представленного автором работы как растворный СВС, а в международной практике как Solution Combustion Synthesis (SCS).

Поскольку он основан на «сжижании» растворов исходных компонентов, то значительный объем выделяемых при этом газообразных продуктов обеспечивает более низкие температуры горения и образование порошков простых и сложных оксидов металлов с

высокой удельной поверхностью. Обозначенное преимущество используемого в работе Новикова В.А. метода растворного СВС безусловно позволяет получать многие оксиды, в том числе и соединения со структурой шпинели, обладающие высокой каталитической активностью в процессе нейтрализации монооксида углерода.. Однако, судя по подробнейшему литературному обзору по теме диссертации, необходимые для обоснования и реализации процесса растворного СВС сведения о закономерностях формирования, структуре, составу медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей, их каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода в литературе отсутствуют или явно недостаточны, Это в целом и определило актуальность диссертационной работы Новикова В.А.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертационная работа Новикова В.А. изложена на 218 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка и 35 таблиц. Она состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы (232 наименования) и 2-х приложений.

Во введении приведено обоснование актуальности диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость. Приведены сведения о достоверности полученных результатов и их апробации, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведены литературные сведения по теме диссертации. Охарактеризованы существующие на основе металлов и оксидов нанодисперсные катализаторы окисления монооксида углерода (СО), их свойства и методы получения. Подробно рассмотрена возможность применения классического и растворного СВС для синтеза каталитически активных материалов. Отмечена перспективность растворного СВС для полученияnanoструктурных материалов на основе простых и сложных оксидов со структурой шпинелей, проанализирована перспектива их применения в катализе.

В второй главе, исходя из эффективности, доступности, рыночной стоимости и экологической безопасности, проведен отбор реагентов (нитратов меди, никеля и хрома, мочевины, азотной кислоты) для синтеза оксидов меди, никеля и хрома применительно к растворному СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей. Приведены методики проведения процесса растворного СВС и измерений максимальных температур горения. Рассмотрены основные методы исследования физико-химических свойств синтезированных продуктов.

В третьей главе представлены результаты термодинамических расчетов адиабатических температур и равновесного состава продуктов окислительно-восстановительных реакций синтеза оксидов меди, никеля и хрома из водных растворов

смесей реагентов. Даны оценка возможности прохождения реакций в режиме горения и определены оптимальные расчетные условия для реализации растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей.

Четвертая глава посвящена экспериментальному изучению процесса растворного СВС с получением медно-хромовой шпинели, при различных условиях приготовления исходных реакционных растворов: (1) по содержанию «горючего» (мочевины); (2) по соотношению нитратов меди и хрома; (3) по кислотности. Приведены объективные данные, оценивающие влияние 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 фаз. Выполнены исследования каталитической активности полученных продуктов синтеза в реакции окисленияmonoоксида углерода.

Пятая глава посвящена аналогичному экспериментальному изучению процесса растворного СВС никель-хромовой шпинели.

В **заключении** представлены общие выводы по выполненной работе.

Научная ценность работы Новикова В.А. заключается в результатах впервые проведенных термодинамических расчетах с оценкой адиабатических температур и равновесного состава продуктов синтеза для процесса растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей. Исследованы параметры процесса растворного СВС целевых шпинелей и изучено влияние состава реакционных растворов на свойства продуктов синтеза. Экспериментально установлена возможность получения растворного наноструктурированного порошка никель-хромовой шпинели методом СВС в одну термоактивную стадию.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптимальных условий получения наноструктурированных порошков никель-хромовой и медно-хромовой шпинелей методом растворного СВС как основы новой, простой, энергосберегающей технологии, не требующей сложного оборудования и длительных операций. Полученные в работе порошки шпинелей могут быть использованы в качестве функциональных материалов для катализаторов окисления CO на транспорте и в промышленности. Полученные в работе результаты были использованы в учебном процессе в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева».

Таким образом, содержание диссертации Новикова В.А., выполненной на высоком научно-экспериментальном уровне с использованием современного оборудования, и

сформулированные в ней основные выводы полностью соответствуют поставленной цели и задачам исследования.

При ознакомлении с работой возникли следующие **замечания и вопросы:**

1. В диссертации не приведены данные о физико-химических свойствах промежуточных продуктов, которые образуются в процессе испарения и разложения азотнокислых реагентов при реализации растворного СВС.

2. В ней также отсутствуют сведения о стабильности каталитических свойств полученных материалов в условиях их использования в процессах нейтрализации СО.

3. Для повышения эффективности полученных оксидных катализаторов целесообразно оценить возможность их использование в качестве покрытия на инертных носителях.

4. Используемый в работе реактор требует определенной детализации из-за его возможной коррозии при выпаривании азотнокислых растворов. Возникающее при этом интенсивное газовыделение влияет на тепловой баланс процесса и связанную с ним корректность измерений температур.

5. Влияет ли масса получаемого продукта на измеряемые тепловые параметры растворного СВС?

6. Чем обосновано утверждение автора (стр. 109) о формировании шпинелей в период охлаждения продукта растворного СВС?

Сделанные замечания относятся к разряду пожеланий продолжения работ в области совершенствования технологий с использованием растворного СВС и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Новикова В.А.

Общие выводы и заключение о научной работе в целом

Рассматриваемая диссертация представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Структуры диссертации и автореферата содержат необходимые, связанные между собой и грамотно оформленные разделы. Их содержание, изложенное доступным, ясным языком, хорошо и в достаточной степени проиллюстрировано. 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»

Основные результаты диссертации отражены в 15 публикациях, 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. Своим содержанием они свидетельствуют о том, что основные результаты диссертации опубликованы и доведены до сведения научной общественности.

В целом, диссертация Новикова В.А. отвечает всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335) и является научно-квалификационной работой, в которой на основании полученных автором результатов решена научная задача по исследованию и нахождению оптимальных условий для получения методом растворного СВС катализаторов окисления монооксида углерода на основеnanoструктурных порошков медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, а ее автор, Новиков Владислав Александрович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по этой специальности.

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник лаборатории химии
соединений редкоземельных элементов, ФГБУН
«Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук», (ИХТТ УрО
РАН) доктор химических наук, профессор, член-
корреспондент РАН, советник РАН.

Бамбуров
Виталий
Григорьевич

Телефон: (343) 374-59-52. E-mail: bam@ihim.uran.ru
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Подпись В.Г. Бамбурова заверяю:
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,
кандидат химических наук



Богданова
Екатерина
Анатольевна

С отзывом ознакомлен Новиков В.А.
10.03.2020