

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук
доктор технических наук
профессор, чл.-корр. РАН
Алымов М.И.
2020 г.



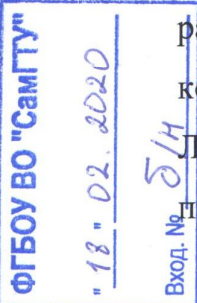
ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 диссертационной 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, имеют недостатки, такие как дефицитность и высокая стоимость, которые ограничивают их широкое применение. Одним из перспективных направлений в замене дорогих «благородных» металлов является создание недорогих наноструктурных оксидных катализаторов и технологий их изготовления.

Работы по синтезу наноструктурных оксидов методом «горения растворов» были начаты в 80–90 годы в Индии (профессор К.С. Патил с коллегами) и продолжаются в настоящее время (А.С. Мукасян – США, Е.А. Левашов и А.С. Рогачев – Россия, Г.Г. Ксандопуло – Греция и др.). Большой практический интерес представляют наноструктурные медь- и



никельсодержащие оксидные катализаторы, ускоряющие реакцию окисления СО при температурах до 320–350°C, в частности, хромиты меди и никеля. Однако, традиционные технологии их получения энергозатратны и многостадийны. По этой причине диссертационная работа Новикова Владислава Александровича, направленная на создание новой высокоэффективной растворной СВС технологии медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей с наноразмерной структурой и исследованию их каталитической активности в процессе окисления монооксида углерода является актуальной.

Научная новизна диссертационной работы.

Основы порошковой СВС-технологии заложены школой академика А.Г. Мержанова в 60–70 годы прошлого столетия. Растворный СВС (горение растворов) является наиболее близким к этому направлению СВС. Этот вариант синтеза позволяет получать различные наноструктурные порошки, в том числе оксидные порошки (простые и многокомпонентные).

Исходным сырьем для получения оксидных порошков (медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей) растворным СВС являются нитраты меди, никеля и хрома (окислители), мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – горючее и азотная кислота (дополнительный окислитель), растворимые в воде. При растворении в воде происходит перемешивание компонентов на молекулярном уровне. Раствор помещается в нагреватель, где, последовательно, происходит нагрев до температуры кипения, испарение и удаление паров воды, формирование геля, последующий его нагрев до температуры воспламенения и сгорание геля. Высокопористый спек продуктов, образовавшийся после горения, подвергается размолу до получения однородного порошкового материала, имеющего наноразмерную структуру, и последующей прокалке (при необходимости).

В диссертационной работе В.А. Новикова метод растворного СВС впервые был применен для синтеза хромита никеля, проявляющего схожие с хромитом меди каталитические свойства. Также впервые были изучены закономерности формирования состава и структуры медно-хромовой и никель-

хромовой шпинелей, их каталитическая активность в процессе окисления монооксида углерода.

Экспериментальное исследование состоит из двух частей. В первой части работы изучены закономерности растворного СВС (динамика воспламенения и горения) и определено влияние состава реакционных растворов на характеристики продуктов горения (элементный и фазовый состав, форму и размер частиц, удельную поверхность). Во второй части исследования изучены каталитические характеристики продуктов растворного СВС (медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей). Динамика превращения и эффективность катализатора оценивалась по степени превращения (степени конверсии) монооксида углерода CO в диоксид углерода CO_2 в проточном реакторе с помощью газоанализатора «Quintox КМ 9106».

В диссертационной работе были получены следующие новые результаты, полезные для науки и практики:

- термодинамические расчеты показали, что исходные смеси для получения медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей обладают высокой энергетикой, что позволяет проводить синтез в режиме горения;
- экспериментально определены параметры растворного СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей: (температура горения 1000–1200°C, время горения 15–20 с);
- 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;
- установлена возможность одностадийного синтеза методом растворного СВС наноструктурного порошка хромита никеля со структурой шпинели;
- выявлена высокая каталитическая активность полученных наноразмерных медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей, полученных методом растворного СВС в реакции окисления монооксида углерода.

Практическая значимость.

1. Полученные в диссертации результаты исследования растворного СВС наноструктурных материалов на основе медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей могут стать основой новой 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.
2. 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°C) на транспорте и в промышленности, в том числе в двигателях внутреннего сгорания и в выхлопных магистралях газотурбинных двигателей газоперекачивающих агрегатов с целью нейтрализации СО.
3. Полученные результаты были использованы при подготовке выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров по направлениям 22.03.01 и 22.04.01 – Материаловедение и технологии материалов, на кафедре «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» в ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Растворный СВС медно-хромовой и никель-хромовой шпинелей из смеси растворов нитратов металлов и мочевины возможен при стехиометрическом соотношении нитратов металлов в реакционном растворе, и при содержании мочевины, которое определяется коэффициентом соотношения горючее/окислитель $\varphi=1,2$.
2. Повышение кислотности исходного реакционного раствора (за счет добавления азотной кислоты HNO_3) снижает температуру горения и повышает гомогенность продуктов, что является важным фактором для одностадийного

синтеза никель-хромовой шпинели, при котором содержание шпинели в продуктах горения достигает 90% по массе.

3. Прокалка (температура 800⁰ 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в 15 работах, том числе в 2 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 1 публикация в журнале, индексируемом в базе данных Web of Science и 1 публикация в журнале, индексируемом в базе данных Scopus, доложены на отечественных и международных конференциях.

Достоверность научных положений, результатов и выводов, приведенных в диссертационной работе, обеспечивается использованием современных высокоточных методов, совпадением результатов, полученных по независимым методикам и широкой реализацией в практике.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в научно-образовательных учреждениях страны (СамГТУ, МИСиС и РХТУ, ТГУ, КазНУ; УГАТУ, и др.), научных организациях и центрах СВС-технологий ориентированных на разработку новых материалов (ИСМАН, ИПХФ, ИПГ, а также на производственных предприятиях, изготавливающих катализаторы и каталитические фильтры)

По диссертационной работе В.А. Новикова имеются следующие замечания.

1. Отсутствуют объяснения существенных отличий температур горения в расчетах и экспериментах. Для понимания причины этого отличия было бы

полезно изучить динамику изменения состава раствора, от начала нагрева до образования геля и последующего его воспламенения.

2. На графиках зависимости конверсии СО от температуры приводится только высокотемпературная область кривых, начиная со 150°C, когда конверсия уже достаточно высока. Низкотемпературная область, начиная хотя бы с 50°C, представляет большой интерес с точки зрения определения области, в которой работает катализатор. Если почти линейные зависимости будут продолжаться и при более низких температурах, то это означает, что катализатор работает в диффузионной области, т.е. скорость подачи газа недостаточна для перехода в более выгодный кинетический режим, когда зависимости должны носить S-образный характер.

3. В автореферате отсутствует иллюстративная информация о фазовом составе шпинелей

Сделанные замечания, не могут существенным образом повлиять на общую, положительную оценку рецензируемой работы. Диссертационная работа В.А. Новикова является законченным научным исследованием и выполнена автором на высоком методическом уровне.

Общее заключение по работе

Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для дальнейшего развития технология получения новых медно-хромовых и никель-хромовых шпинельных катализаторов и их применения в качестве катализаторов окисления монооксида углерода.

Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертации.

Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, объему, уровню опубликованных работ, практической значимости, достоверности полученных результатов и степени обоснованности выводов соответствует пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а

ее автор, Владислав Александрович Новиков, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на заседании тематического семинара ИСМАН «Материалообразующие процессы горения и взрыва» 28 января 2020 года (Протокол № 2/2020)

Председатель семинара:
Главный научный сотрудник
Лаборатории жидкофазных СВС-процессов и
литых материалов ИСМАН,
доктор технических наук

В.И. Юхвид


Рецензент:
Ведущий научный сотрудник
Лаборатории каталитических процессов,
кандидат химических наук

В.Н. Борщ

Ученый секретарь ИСМАН,
кандидат физико-математических наук

О.К. Камынина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)
ул. Академика Осипьяна, д. 8, г. Черноголовка, Московская обл., 142432.
Тел. 8 496 524 63 76; Факс. 8 496 524 62 55. E-mail: isman@ism.ac.ru

Сотзывом ознакомлен
Новиков В.А. 
19 февраля 2020г