

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой «Информационные процессы и управление» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» Матвейкина Валерия Григорьевича на диссертационную работу Костина Андрея Сергеевича «Математическое моделирование и оптимизация процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий».

### **Актуальность**

Проблема получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов, неорганических соединений, предназначенных для различных областей техники, давно обсуждается в мировой практике. В последние десятилетия интерес к методам получения ультрадисперсных материалов существенно вырос, так как обнаружилось, что уменьшение размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зерен) ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению свойств материала. Такие эффекты появляются, когда средний размер частиц не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер частиц менее 10 нм. Особенно роль наноразмерных частиц проявляется на каталитических системах, поэтому задачу получения наночастиц диоксида титана, используемого для катализатора топливного элемента, можно отнести к актуальным задачам современности.

### **Краткий анализ содержания диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 96 наименований, приложений, изложена на 169 страницах печатного текста, содержит 40 рисунков, 13 таблиц.

Поставленная цель – «определение оптимальных условий получения диоксида титана с заданными свойствами золь-гель методом для использования его в топливных элементах» и поставленные задачи диссертационной работы решены полностью, выполнен и представлен необходимый объем экспериментальных исследований.

В диссертационной работе проведены экспериментальные исследования по подбору ПАВов, стабилизаторов для получения наноразмерных частиц диоксида титана алкоксидным золь-гель методом, где в качестве алкоксида был выбран тетрабутоксититан. В результате экспериментальных исследований определены мольные соотношения компонентов: тетрабутоксититан, изопропиловый спирт, вода, азотная кислота (электролит), при которых достигаются наноразмерные частицы диоксида титана в диапазоне радиусов (11 – 14 нм).

В работе диссертантом были заложены теоретические основы для моделирования и расчета золь-гель процессов широкого класса оксидов. Для этого вначале с применением теории механики гетерогенных сред были записаны законы сохранения массы, импульса, энергии для сплошной и дисперсной фаз с учетом эффекта агрегации. Далее учитывая гипотезы локального равновесия для сплошной и дисперсной фаз было записано соотношение для изменения энтропии всей системы, в которой происходят неравновесные необратимые явления агрегации. Вычленив из данного соотношения диссипативную функцию – производство энтропии, диссертант получил структуры термодинамического потока и движущей силы агрегации, которые имеют взаимосвязь через феноменологический коэффициент по соотношениям Л. Онзагера. Затем используя принцип минимума производства энтропии для стационарных состояний получил два соотношения для определения устойчивого предельного размера при агрегации. Используя теорию ДЛФО определил составляющие энергии взаимодействия между частицами: энергию притяжения, энергию отталкивания, структурную составляющую. Коэффициенты структурной составляющей были определены из сопоставления экспериментальных данных (по определению размера частиц диоксида титана при различных мольных соотношениях) и расчетных данных, определяемых по соотношениям (для определения предельного размера из принципа минимума производства энтропии). Тем самым была показана важная роль структурной составляющей энергии взаимодействия, сравнимой по своему порядку с электростатической энергией отталкивания частиц. Диссертантом был разработан алгоритм и программный модуль для определения предельного размера частиц при агрегации (на примере диоксида титана) в условиях

проводимого эксперимента (заданного перемешивания, заданной температуры, заданной концентрации электролита). Таким образом, в этой части работы диссертант создал теоретические основы для ответа на вопросы, что является движущей силой процесса агрегации, каким может быть диапазон размеров частиц, получаемых золь-гель методом.

В дальнейшей части работы, чтобы ответить на вопрос, каким будет сценарий агрегации, как она будет происходить, быстро или медленно, диссертант строит математическую модель с учетом функции распределения кластеров по входящим в них компонентам: атомам титана, кислорода, а также атомам водорода и алкильным группам, входящим в состав непрореагировавших (OR) и (OH) групп. Именно такое оригинальное решение в выборе функции распределения помогает диссертанту изучать два одновременно протекающих сценария агрегации по механизмам OH-OH и OR-OH и позволяет получить следующие результаты: а) агрегация в алкоксидном золь-гель методе получения диоксида титана при таких мольных соотношениях компонентов медленная; б) механизм OH-OH превалирует над механизмом OH-OR; в) время получения и условия получения частиц радиусом (14 – 15 нм).

Затем используя свойства полученного наноразмерного диоксида титана как промотора для катализатора PtCoCr/Mt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сотрудниками лаборатории электрохимии института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина был получен новый топливный элемент с пониженным содержанием платины, но по своим характеристикам не уступающий коммерческому. Улучшение каталитических свойств топливного элемента связано с свойствами наноразмерного оксида титана (с тем, что на границе между кластерами платины и диоксида титана имеется некоторое число «дефектных» мест в диоксиде титана, что улучшает электронные и каталитические свойства частиц платины).

### **Научная новизна**

На основе теории механики гетерогенных сред, теории термодинамики необратимых процессов, теории ДЛФО, теории параллельного программирования создан научный подход для исследования, моделирования, прогнозирования процессов получения оксидов золь-гель методом, заключающийся:

а) в определении на основе теоремы Пригожина диапазона размеров частиц оксидов в заданных экспериментальных условиях;

б) в выборе условий получения оксидов исходя из заданных размеров частиц оксидов;

в) в определении «константы» агрегации как функции, зависящей от размеров частиц, энергий взаимодействия между частицами, потенциала поверхности частиц, концентрации электролита, и т.д., т. е. функции – ядра агрегации, отражающей физико-химическую сущность протекающих явлений при агрегации;

г) в исследовании различных механизмов агрегации, благодаря введению функции распределения кластеров по их структурным составляющим и созданию уравнения баланса числа частиц с учетом различных механизмов агрегации за счет взаимодействия при агрегации структурных составляющих;

д) в возможности осуществления прогноза получения частиц диоксида титана любого размера, так как разработан алгоритм параллельного программирования, допускающий расчет кластера, содержащего 1 миллион атомов титана (этот алгоритм существенно сокращает время расчета на суперкомпьютере).

### **Практическая значимость**

Экспериментально исследован алкоксидный метод получения наноразмерных частиц диоксида титана. Найдены условия получения наноразмерного диоксида титана.

Разработана программа и представлена в приложении, которая способна рассчитывать процесс агрегации частиц оксидов с числом атомов металлов ~1000000.

На основе наноразмерного диоксида титана создан водородный топливный элемент с улучшенными каталитическими свойствами для платины, позволивший не ухудшая разрядные характеристики снизить содержание платины в 2 раза.

### **Достоверность и обоснованность результатов**

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивалась логичным выбором направлений работы в рамках поставленных перед диссертантом целей.

Для получения теоретических результатов были использованы теории механики гетерогенных сред, термодинамики необратимых процессов, теории синергетики, теории разностных схем, теории и организации параллельного программирования. Результаты работы не противоречат данным мировой научно-технической литературы.

#### **Рекомендации по практическому использованию результатов работы**

Результаты диссертационной работы уже использованы при создании водородного топливного элемента, который в свою очередь может быть использован в водородной энергетике: для создания двигателей для автомобильного транспорта, в военно-морской технике, в авиа-космической промышленности и др.

#### **Замечания по работе**

1) Стоит отметить некоторую неполноту экспериментальных исследований. Нет рекомендаций по практическому использованию диоксида титана микронных размеров.

2) В экспериментальной части отсутствуют данные по снятию кинетики процесса агрегации во времени.

3) Не понятно, каким образом в главе 4 был произведен переход от функции распределения по структурным составляющим к функции распределения частиц по размерам, во всех расчетах присутствуют данные о размерах частиц.

4) Насколько соответствует значение дзета-потенциала в формуле электростатического отталкивания, взятое из литературы, дзета-потенциалу в исходном растворе?

5) Не понятно при расчете двигателя, работающего на водородном топливе, какой вес будет иметь этот двигатель и на какой период работы он рассчитан?

Сделанные замечания не носят принципиальный характер и не снижают положительную оценку работы. Основные научные положения и выводы, изложенные в диссертации оригинальны, являются новыми, перспективны для дальнейшего практического использования и являются результатом самостоятельной научно-исследовательской работы автора.

### **Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности**

На основании вышеизложенного считаю, что представленная диссертационная работа представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. В соответствии с поставленными задачами по получению наночастиц диоксида титана золь-гель методом созданы теоретические и практические основы для исследования и моделирования процессов получения широкого класса оксидов золь-гель методом, в работе приведены на примере получения диоксида титана научно-обоснованные решения в процессе теоретического и экспериментального изучения золь-гель метода получения оксидов. Описанные решения имеют существенное значение для промышленности.

Таким образом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, ее выводы и практическая значимость замечаний у оппонента не вызывают. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации представлены в 3 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ и тезисах докладов конференций.

Диссертационная работа А.С. Костина соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий по области исследования: «Фундаментальные разработки в изучении явлений переноса энергии и массы в технологических аппаратах»; «Методы изучения химических процессов и аппаратов, совмещенных процессов. Приемы, способы и методология изучения нестационарных режимов протекания процессов в химической аппаратуре», а также формуле специальности: «Процессы и аппараты химических технологий – интегрированная научная дисциплина, сформированная из отдельных областей знаний, содержание которой базируется на физических и химических явлениях (перенос энергии и массы, химические превращения, катализ, физико-химические воздействия на перерабатываемые материалы и т.п.), физической химии (в наибольшей мере – термодинамике).»

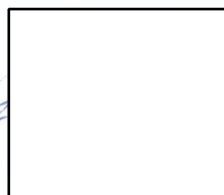
Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых

степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, А.С. Костин, заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент,

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Информационные процессы и управление» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

Матвейкин Валерий Григорьевич



01.02.2016

2016 г.

Подпись Матвейкина В.Г. удостоверяю

Ученый секретарь Ученого совета

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный  
технический университет»

к.т.н., доцент



В.Г. Серегина

01.02.2016

Контактная информация:

392000, г.Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1

Тел.: +7 (4752) 63-91-87

E-mail: valery.mat@rambler.ru