

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ТРУСОВ ГЕРМАН ВАЛЕНТИНОВИЧ

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МИКРОСФЕР Ni ИЗ РЕАКЦИОННЫХ
АЭРОЗОЛЕЙ И СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПУТЕМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ МИКРОСФЕР

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Рогачев А.С.

Черноголовка – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1. Никель и его свойства	14
1.2. Синтез наночастиц никеля	15
1.2.1. Термическое разложение прекурсоров никеля	15
1.2.2. Методы восстановления	16
1.2.3. Золь-гель синтез	18
1.2.4. Дуговой разряд	19
1.2.5. Сверхкритическая жидкость	20
1.2.6. Метод микроэмульсий	20
1.2.7. Пиролиз аэрозолей	21
1.2.8. Синтез нанопорошков методом горения растворов	23
1.2.8.1. Параметры синтеза горением растворов	30
1.2.8.1.1. Типы пламени	30
1.2.8.1.2. Характерные температуры процесса	31
1.2.8.1.3. Исследования механизма СГР	32
1.2.8.1.4. Генерация газов	33
1.2.8.1.5. Атмосфера	34
1.2.8.1.6. Отношение горючее-окислитель	34
1.2.8.1.7. Основные окислители	35
1.2.8.1.8. Химический состав исходных химических веществ	36
1.2.8.1.9. Роль горючего	37
1.3. Применение никеля	40
1.3.1. Применение никеля в качестве катализатора паровой конверсии этанола	41
1.3.2. Применение никеля в качестве СВЧ поглотителей	44
1.4. Металлические пены	45
1.4.1. Потенциальные применения пенометаллов	46
1.4.2. Производство пенометаллов	47
1.5. Заключение по литературному обзору	49
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ	52
2.1. Синтез оксида и металла никеля Ni методом горения растворов	52
2.2. Синтез оксида и металла никеля Ni методом горения растворов в аэрозоле	52

2.3. Искровое плазменное спекание	53
2.4. Методы анализа	56
2.4.1. Рентгенофазовый анализ	56
2.4.2. Сканирующая электронная микроскопия	56
2.4.3. Просвечивающая электронная микроскопия	57
2.4.4. Измерение относительной плотности геометрическим методом и методам гидростатического взвешивания.....	57
2.4.5. Динамический рентгенофазовый анализ	57
2.4.6. Измерение удельной поверхности методом БЭТ.....	59
2.4.7. Гранулометрический анализ	59
2.4.8. ИК спектроскопия	59
2.4.9. Динамическое светорассеяние.....	60
2.5. Испытания на прочность материалов на основе микросфер никеля.....	60
2.6. Измерения каталитической активности.....	60
2.7. Измерения СВЧ магнитной проницаемости	62
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ Ni И NiO МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ И ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	63
3.1. Синтез горением растворов системы Ni(NO ₃) ₂ -глицин	63
3.2. Синтез горением реакционных аэрозолей.....	65
3.2.1. Влияние условий синтеза на диаметр капель аэрозолей и синтезируемых микросфер	65
3.2.2. Распределение температуры по длине трубчатого реактора	69
3.3. Синтез порошков методом горения реакционных аэрозолей в системе Ni(NO ₃) ₂ -глицин	72
3.3.1. Синтез в атмосфере воздуха.....	72
3.3.1.1. Изучение влияния концентрации нитрата никеля и глицина в реакционном растворе	72
3.3.1.2. Изучение влияния соотношения горючее/окислитель φ на фазовый состав конечного продукта.....	75
3.3.1.3. Изучение влияния температуры трубчатой печи на диаметр и фазовый состав полученных микросфер.....	76
3.3.2. Синтез в бескислородной атмосфере: влияние атмосферы и соотношения восстановитель/окислитель на фазовый состав продуктов.....	79
3.4. Изучение и оптимизация параметров процесса синтеза металлических микросфер.....	82
3.5. Синтез наночастиц Ni на пористом носителе Al ₂ O ₃	84

3.6. Получение материалов на основе металлических микросфер Ni методом искрового плазменного спекания	87
3.7. Выводы по главе	90
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОСФЕР МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ В АЭРОЗОЛЕ.....	91
4.1. Структурные превращения в реакционном геле: ИК-спектроскопия, СЭМ и РФА интермедиатов.....	91
4.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия, термо-гравиметрия и динамическая масс-спектрометрия реакционных гелей	101
4.3. Нагрев отдельных микросфер реакционного геля в просвечивающем электронном микроскопе	108
4.4. Температурно-временные режимы процесса в трубчатом реакторе	111
4.5. Формирование микросфер реакционного геля в трубчатом реакторе	116
4.6. Динамика фазообразования при горении микросферического порошка реакционного геля	118
4.7. Механизм формирования полых тонкостенных микросфер никеля	119
4.8. Механизм консолидации полых тонкостенных микросфер никеля при электроискровом плазменном спекании.....	123
4.8.1. Определение прочности микросфер.....	123
4.8.2. Особенности консолидации микросфер в процессе ИПС.....	127
4.9. Выводы по главе	129
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ И СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	130
5.1. Каталитические свойства микросферических катализаторов Ni и Ni/Al ₂ O ₃	130
5.2. Диэлектрическая и магнитная проницаемость микросфер Ni в области СВЧ излучений.....	136
5.3. Механические свойства материала на основе полых микросфер никеля	139
5.4. Теплофизические свойства материала на основе полых микросфер никеля	144
5.5. Выводы по главе	147
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	149
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	151
ПРИЛОЖЕНИЕ А	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	168

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

- СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
- СГР – синтез горением растворов;
- СГРА – синтез горением реакционных аэрозолей;
- ИПС – искровое плазменное спекание;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- ДРФА – динамический рентгенофазовый анализ;
- ОКР – область когерентного рассеяния;
- ДСР – динамическое светорассеяние;
- БЭТ – метод измерения удельной поверхности порошков низкотемпературной адсорбцией азота;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ТГ – термо-гравиметрия;
- МС – масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Нанотехнология - быстро развивающаяся отрасль науки, которая может быть применена во многих областях из-за ее междисциплинарного характера, а особенно при получении металлических наночастиц [1]. Совокупность такого рода наночастиц относится к группе материалов с потенциально широким спектром применений, а их свойства напрямую зависят от формы и структуры. Уменьшение размера частиц до наноуровня приводит к возрастанию относительной доли поверхностных атомов и проявлению квантовых размерных эффектов, в связи с чем металлические наночастицы приобретают уникальные свойства, позволяющие применять их в оптических, электронных, каталитических, магнитных и других функциональных материалах [2-4]. В последнее время таким комплексом свойств обладают наноразмерные частицы переходных металлов (Fe, Co, Ni и др.), представляющие большой интерес в связи с их относительно высокой химической активностью.

Никелевые наночастицы используются в качестве добавки в консистентных смазках, теплопроводящих пастах, при спекании металлокерамики, производстве электродов или в качестве катализатора многочисленных химических реакций [1-7]. Для получения наночастиц никеля широко применяются следующие методы: фотолитическое восстановление [8], сонохимический метод [9], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [10], метод мокрой химии [11], гидротермальный метод [12], метод зеленой химии [5], метод микроэмульсий [13] и другие. В России и во всем мире продолжается поиск новых методов синтеза с целью минимизации затрат, уменьшения количества стадий процесса и времени синтеза, масштабируемости методов для промышленного использования, а также получения частиц заданной формы.

Перспективным новым методом производства наночастиц является синтез горением растворов (СГР) [14]. Данный метод уникален своей простотой и эффективностью, заключающимися в синтезе кристаллических упорядоченных наноматериалов различного фазового состава за одну технологическую стадию. Однако способ имеет существенный недостаток, связанный со сложностью контролирования морфологии и структуры синтезируемых материалов. Для решения данной проблемы в диссертационной работе был разработан модифицированный метод пиролиза аэрозолей, основанный на комбинации СГР и пиролиза аэрозолей, который позволил расширить спектр производимых структур до наноструктурированных микросфер.

Развитие методов производства сферических порошков стимулирует огромный потенциал развития способов создания пористых материалов для их функционального применения. Пористые структуры получают путём спекания порошков с использованием извлекаемых темплатов и порообразователей или ограничением давления и температуры процесса [15]. Для повышения прочности межчастичных контактов и контроль структуры стенок пор используют методы спекания с приложением электрического поля.

Один из перспективных методов – искровое плазменное спекание (ИПС), прочно вошел в лабораторную и производственную практику как метод спекания, предлагающий инструменты для контроля микроструктуры и фазового состава спеченного материала путём воздействия импульсного постоянного тока и давления [16]. Основной идеей разработки метода ИПС был путь сохранения мелкозернистой структуры спеченного материала при одновременном устранении пористости для достижения высокой относительной плотности. Однако недавно был признан потенциал устройств ИПС для изготовления пористых материалов [17], причем гибкость процесса с точки зрения выбора скорости нагрева и режима нагрева является основным преимуществом по сравнению с другими способами спекания.

Преимущество производимых материалов заключается в том, что в современное время промышленность не способна производить высокопористые материалы с ячейками микроскопического масштаба, что значительно уменьшает их вариативность для широкого применения в различных областях катализа, микроэлектроники, электромагнитных и шумопоглотителей, фильтрации и тд [18]. В связи с большими размерами промышленно-производимых ячеек металлического пористого материала – более 8 мм, его нельзя масштабировать на малогабаритные объекты. Предлагаемый способ получения наноструктурированных высокопористых материалов позволит занять эту нишу и обеспечит методам производства ячеистых металлических материалов более передовые позиции на рынке сбыта, а научные основы данного метода позволят расширить методологические принципы ИПС спекания.

Таким образом, актуальность работы определяется необходимостью разработки нового подхода и научных основ синтеза наноструктурированных металлических микросфер включая способ создания высокопористых материалов на их основе методом ИПС.

Цель работы

Цель работы состоит в создании научных основ нового метода синтеза наночастиц, основанном на комбинации методов горения растворов и пиролиза аэрозолей, получение этим методом наноструктурированных полых микросфер никеля, их использование для

создания высокопористых материалов, исследование их физических и каталитических свойств, для дальнейшего применения в качестве катализаторов, теплоизолирующих и экранирующих электромагнитное высокочастотное излучение материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработка макрокинетической модели синтеза полых микросфер Ni из аэрозольных капель, содержащих раствор нитрата никеля (окислитель) и глицина (горючее), позволяющей оценить характерные времена процесса и предложить механизм формирования полых наноструктурированных микросфер.
2. Экспериментальное исследование закономерностей формирования микросфер в специально разработанном оригинальном трубчатом реакторе с непрерывным потоком инертного газа-носителя аэрозоля. Установление влияния соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы синтеза на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей.
3. Исследование структуры и механизма пиролиза реакционного геля, образованного нитратом никеля и глицином, разработка макрокинетической модели формирования полых микросфер из частиц геля.
4. Исследование *in situ* динамики образования кристаллических фаз продуктов реакции в волне горения с использованием метода динамической рентгенографии.
5. Получение высокопористых металлических материалов путём консолидации микросфер никеля методом искрового плазменного спекания;
6. Исследование каталитических, механических, электропоглощающих, магнитных, теплофизических свойств полученных порошков Ni и высокопористых материалов.

Научная новизна работы

1. По результатам экспериментального исследования закономерностей формирования микрочастиц в трубчатом проточном реакторе впервые определено влияние соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы газа-носителя на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей. Показано, в частности, что полые микросферы Ni с наноструктурированными оболочками формируются при температуре выше 500°C и соотношении горючее/окислитель ≥ 2 в неокислительной атмосфере (Ar, N₂).
2. Впервые исследованы микроструктура и атомно-кристаллическая структура реакционного геля, образующегося из водного раствора нитрата никеля и глицина.

Показано, что вначале образуется гель с аморфной структурой, который при термообработке или длительной сушке постепенно кристаллизуется, формируя новый энергетический материал.

3. Исследован механизм пиролиза реакционного геля методами ДСК и МС; с помощью динамической рентгенографии определена динамика образования кристаллических фаз продуктов реакции *in situ* в волне горения частиц реакционного геля. На основании полученных результатов разработана новая макрокинетическая модель формирования полых микросфер из частиц геля.
4. Впервые с помощью искрового плазменного спекания без нагрузки полых никелевых микросфер получены материалы с пористостью до 92% и установлен механизм формирования высокопористых структур в данных системах, заключающийся в одновременном уменьшении пористости стенки микросферы (спекание наночастиц), уменьшении диаметров микросфер (с увеличением толщины их стенок) и образовании шеек между микросферами.
5. Установлено, что полые металлические микросферы никеля после пропускания электромагнитного СВЧ-излучения обладают магнитными потерями в пределах диапазона 1-15 ГГц с максимумом магнитных потерь расположенным на частоте 4 ГГц, отнесённому к ферромагнитному резонансу в магнитных оболочках, сравнимому по поведению с тонкими плёнками с учётом влияния сферической геометрии, что позволяет их считать перспективным материалом для экранирования электромагнитного излучения;
6. Установлено, что полые металлические микросферы никеля в процессах паровой конверсии этанола обладают высокой каталитической активностью при низкой температуре 250°C и высокой селективностью по водороду ~ 50%, а композитные нанопорошки Ni/Al₂O₃, обладают каталитической стабильностью на протяжении двух десятков часов.
7. Выявлен механизм разрушения спечённых пористых образцов в процессе одноосного сжатия, заключающийся в прохождении линии излома по зонам контакта микросфер в случае высокопористых материалов пористостью $\geq 88\%$ и по серединам микросфер при пористости в интервале 53% – 88%. Впервые определена прочность на сжатие отдельных микросфер методом наномеханического тестирования с одновременным наблюдением в просвечивающем электронном микроскопе; результаты показали, что модуль упругости и предел прочности отдельной микросферы выше, чем у спеченного высокопористого материала.

8. Установлено, что температуропроводность высокопористого материала на основе полых микросфер никеля составляет $4,2 \text{ мм}^2/\text{с}$, что в 5 раз ниже, чем температуропроводность беспористого никеля ($22 \text{ мм}^2/\text{с}$), а теплопроводность примерно в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля ($89,8 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$), что указывает на возможность создания данным методом металлических теплоизолирующих материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные данные о закономерностях и механизмах горения реакционных гелей и аэрозолей, образующих твердые продукты, вносят вклад в теоретические основы физики и химии горения водных растворов, содержащих органическое горючее и неорганический окислитель.

2. Исследования микроструктуры и атомно-кристаллической структуры реакционных гелей, показывающие формирование новых аморфных и кристаллических энергетических материалов, позволяет по-новому взглянуть на механизмы физико-химических превращений, происходящих в процессе синтеза широкого круга материалов методами горения растворов и гелей.

3. Разработанный и запатентованный модифицированный одностадийный метод синтеза полых металлических микросфер никеля Ni комбинацией методов горения растворов и пиролиза аэрозолей имеет практическое значение для изготовления защитных экранов от СВЧ излучения в диапазоне 1-15 ГГц, катализаторов с высокой активностью, селективностью и стабильностью что позволяет рекомендовать их для промышленного использования, в том числе замены дорогостоящих импортных катализаторов.

4. Разработанный и запатентованный новый способ создания материала пористостью до 92%, на основе полых микросфер никеля, консолидированных методом искрового плазменного спекания может быть использован для создания легких и прочных материалов и изделий (модуль Юнга 0.4 ГПа при пористости 92% и удельном весе $0,7 \text{ г}/\text{см}^3$ и др.), обладающих хорошими теплоизолирующими свойствами (в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля) при нормальной и повышенной температуре.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Исследование формирования полых микросфер Ni с наноструктурированными оболочками при температурах выше 500°C и соотношении горючее/окислитель ≥ 2 в неокислительной атмосфере (Ar, N₂).

2. Исследование образования геля с аморфной структурой из водного раствора нитрата

никеля и глицина, который при термообработке или длительной сушке постепенно кристаллизуется, формируя новый энергетический материал.

3. Изучение механизма формирования полых микросфер в данных системах, заключающегося в постепенном уменьшении капель водного аэрозоля реакционного раствора по мере прохождения высокотемпературной зоны трубчатой печи за счёт приповерхностного испарения воды и повышении концентрации растворенных в ней веществ, которое приводит к формированию осадка в виде наноразмерных твердых частиц реакционного комплекса на поверхности микросферы. Если температура печи выше критического значения ($\geq 500^\circ\text{C}$), то одновременно с разложением прекурсоров инициируется газофазная экзотермическая реакция в каждой капле (микрореакторе).

4. Исследование возможности получения методом искрового плазменного спекания высокопористых металлических материалов на основе микросфер никеля пористостью до 92%, с сохранением сферичности исходного порошка и достижением 100% межчастичного взаимодействия между исходными микросферами в составе конечного материала после применения температурного воздействия $\geq 400^\circ\text{C}$, временной выдержкой ≥ 1 с, приложением давления с помощью пуансонов на нанопорошок металлов $\leq 0,8$ МПа, со скоростью нагрева и охлаждения 10 – 600 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ и с сохранением исходного фазового состава.

5. Изучение механизма формирования высокопористых структур в данных системах, заключающегося в одновременном уменьшении пористости стенки микросферы (спекание наночастиц), уменьшении диаметров микросфер (с увеличением толщины их стенок) и образовании шеек между микросферами.

6. Определение прочности и механизма разрушения отдельных микросфер и спечённых пористых образцов в процессе одноосного сжатия, заключающийся в прохождении линии излома по зонам контакта микросфер в случае высокопористых материалов пористостью $\geq 88\%$ и по серединам микросфер при пористости в интервале 53% – 88%.

7. Изучены каталитические, механические, электропоглощающие, теплофизические, магнитные, свойства полученных порошков Ni и высокопористых материалов на его основе.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Трусова Г.В. «Научные основы высокотемпературного синтеза наноструктурированных микросфер Ni из реакционных аэрозолей и создания

высокопористых материалов путем искрового плазменного спекания микросфер» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»:

- формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы горения и высокотемпературного пиролиза реакционных аэрозолей, структурообразования продуктов горения, структуры реакционных комплексов, синтеза материалов методом горения растворов;
- областям исследования паспорта специальности, в частности:
 - ✓ пункт 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, ... экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений»;
 - ✓ пункт 5 «...химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; экспериментальные методы исследования химической ... динамики»;
 - ✓ пункт 7 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, ... связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения, ... термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения...»;
 - ✓ пункт 8: «Процессы аналоги горения, ... процессы горения ... в устройствах и аппаратах для ... получения веществ и продуктов; управление процессами горения ...».

Апробация работы

Основные результаты и материалы диссертации были представлены на 17 научных всероссийских и международных конференциях: XXII, XXIII, XXIV и XXVIII Международных конференций студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» 2015, 2016, 2017, 2021; XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014); XIII, XIV и XV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis 2015, 2017 и 2019; Nanotechnologies of Functional Materials (NFM'16), PROCEEDINGS of the International Scientific and Technical Conference 2016; The Fifth International Scientific Workshop «Advanced Technologies of Materials Field-Assisted Consolidation» 2016; III International Conference Nonisothermal Phenomena & Processes: from Thermal Explosion Theory to Structural Macrokinetics 2016; Ежегодная научная конференция ИСМАН 2018; Синтез и консолидация порошковых материалов (SCPM-2018); IOP Conference Series:

Materials Science and Engineering 2019; 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси 2020; 12 Международный симпозиум. Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы 2021.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 24 печатных работ, в том числе 3 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 19 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора

Вклад автора состоит в личном выполнении всех экспериментальных исследований в рамках диссертационной работы и в его активном участии в постановке целей и задач исследования. Синтезы, спекания и исследование всех порошков и материалов, описанных в работе, проведены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в исследовании структур и свойств полученных продуктов и материалов. Результаты работы представлялись автором на российских и международных конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием современного комплекса научно-лабораторного оборудования, современных физико-химических методов анализа и высоким теоретическим уровнем исследований с сопоставлением экспериментальных результатов с данными других отечественных и зарубежных авторов. Достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах, а также двумя патентами на способ получения полых наноструктурированных микросфер металлов и высокопористых материалов на их основе.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных литературных источников и 2 приложений. Диссертация изложена на 168 страницах, содержит 11 таблиц, 92 рисунка. Список использованной литературы содержит 246 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Никель и его свойства

Никель (Ni) был впервые выделен и признан химическим элементом в 1751 году Акселем Ф. Кронстедтом [19]. Никель - это твердый серебристо-белый металл, который встречается в виде кубических кристаллов. Он ковкий, пластичный и обладает превосходной прочностью и коррозионной стойкостью. Металл является хорошим проводником тепла и электричества и обладает магнитными свойствами ниже 345°C (точка Кюри).

В своей металлической форме никель химически неактивен: он нерастворим в холодной или горячей воде и аммиаке и не подвержен влиянию концентрированной азотной кислоты и щелочей, однако он растворим в разбавленной азотной кислоте и редко растворим в разбавленных соляной и серной кислотах [20].

Никель может существовать в состояниях окисления -1, 0, +1, +2, +3 и +4. Однако состояние двухвалентного окисления (Ni^{2+} или Ni (II)) является единственным существующим при нормальных условиях: это важное значение для степени окисления в водной и неводной химии никеля, за исключением нескольких комплексов в других степенях окисления. Ион никеля Ni (II) образует многие стабильные комплексы, как предсказывает теория Ирвинга Уильямса, в отличие от других степеней окисления, которые усложняют его координационную химию.

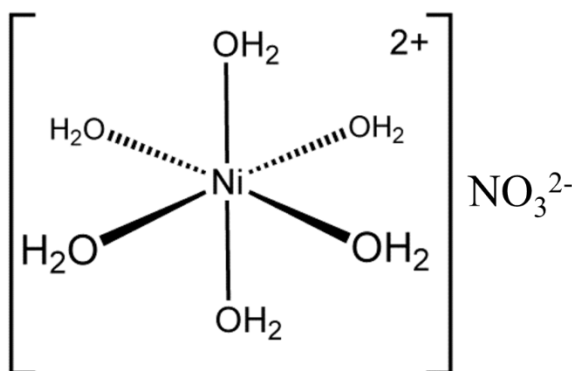


Рисунок 1.1 – Стереометрическая формула гексагидрата нитрата никеля

Синие и зеленые являются характерными цветами соединений никеля, и они часто гидратируются. В природных водах (диапазон pH 5-9), не содержащих сильных комплексообразователей, водный Ni (II) встречается в основном как гексагидратный ион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; комплексы с общими лигандами – NO_3^{2-} (рисунок 1.1), Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} и т. д. – образуются в незначительной степени. Ni немного более устойчив к окислению, чем железо и кобальт: его стандартный потенциал при 25 °C составляет $-0,257 \pm 0,008 \text{ В}$ ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$) [21].

1.2. Синтез наночастиц никеля

При получении наночастиц никеля с целью достижения, высокостабильного и узкого распределения по размерам частиц с регулируемой формой используется ряд популярных методов [22, 23, 24], включая соосаждение, микроэмульсию, термическое разложение, сольво-термический синтез и золь-гель-синтез.

1.2.1. Термическое разложение прекурсоров никеля

Термическое разложение представляет собой хорошо известный метод синтеза высококачественных монодисперсных наночастиц с контролем размера. Он зависит от высокотемпературного термического разложения металлоорганических комплексов, таких как $[M(\text{acac})_n]$, ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Cr}$; $n = 2$ или 3 , $\text{acac} =$ ацетилацетонат), в присутствии поверхностно-активных веществ, таких как жирные кислоты и олеиновая кислота в органическом растворителе с высокой температурой кипения [22, 25].

Хоу Я. и соавторы [26] провели синтез монодисперсных наночастиц никеля в диапазоне от 3 до 11 нм с использованием $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в среде гексадециламина (HDA) и триоктилфосфин оксида (ТОРО). Брэдли Д. и соавторы [27] получали частицы никеля путем разложения $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ($\text{COD} =$ циклоокта-1,5-диен) в присутствии поливинилпирролидона и реагента CO в дихлорметане. В ходе синтеза образовались стабильные коллоидные суспензии никеля (20-30 Å).

Магнитные наночастицы Ni полученные путем восстановления с помощью H_2 были исследованы Чаудрет Б. и соавторы [28]. При использовании H_2 полученные материалы были синтезированы в виде агломератов, которые состоят из отдельных наночастиц никеля с диаметром 3-4 нм. Луо К. и соавторы [29] синтезировали наночастицы Ni однородного размера с различными кристаллическими фазами (гранцентрированную кубическую (ГЦК) и гексагональную плотноупакованную (ГПУ)) и чрезвычайно узкого распределения размера частиц с использованием тетрагидрата ацетата никеля в качестве прекурсора и октадецена с олеиламином в качестве растворителя. Кроме того, результаты магнитных характеристик показали, что магнитные свойства наночастиц никеля ГПУ сильно отличаются от магнитных свойств ГЦК – структуры.

Было обнаружено, что если металл в прекурсорах имеет нулевую валентность, например, в карбонилах, термическое разложение образует свободные от оксида металлические наночастицы [23, 24]. Однако он может давать и высококачественные монодисперсные оксиды металлов, если на первом этапе следует окисление наночастиц в контакте с окружающим воздухом, либо при повышенной температуре [23, 24]. Недавно Давар Ф. и соавторы [30] синтезировали наночастицы Ni и NiO в диапазоне размеров (14 –

22 нм) с использованием [Ni(aceto)2] (aceto = 2-гидроксиацетофенато) в качестве прекурсора, а олеиламин был в качестве растворителя и стабилизирующего реагента. Наиболее существенными параметрами, влияющими на размер и морфологию наночастиц, являются концентрация реагентов, таких как металлоорганические соединения, поверхностно-активные вещества и растворители, а важнейшими параметрами для точного контроля размера и морфологии являются температура реакции, время реакции и период старения [23]. Схема (рисунок 1.2) показывает эволюцию размера, морфологии и магнитных свойств наночастиц с увеличением температуры и времени реакции [23].

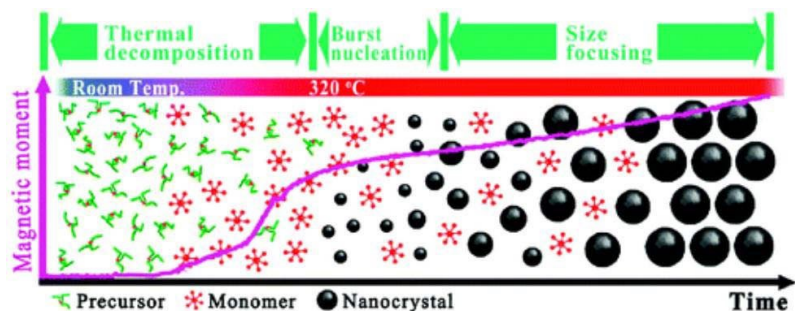
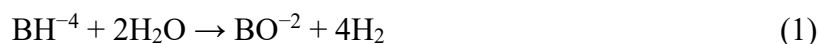


Рисунок 1.2 – Изучение влияния параметров реакции: температуры, времени, размера, морфологии и магнитных свойства наночастиц [24]

Проблемы, связанные с термическим методом, включают высокие температуры, сложные продукты, обработку поверхности подготовленных наночастиц и образование органических растворимых наночастиц, которые ограничивают их применение в биологических областях [23].

1.2.2. Методы восстановления

Методы восстановления – самые простые, самые старые и наиболее распространенные способы получения металлических наночастиц, которые зависят от восстановления солей металлов с использованием восстановителей в присутствии поверхностно-активных веществ для синтеза магнитных наночастиц. Соли металлов, такие как сульфаты и нитраты, в этом способе более стабильны, чем металлоорганические, которые используются в методах разложения, упомянутых ранее [31]. В этом методе используется широкий спектр восстановителей. Наиболее распространенными являются гидридные восстановители, такие как боргидрид натрия и литиевый супергидрид [31]. Боргидрид гидролизуют и выделяют водород, как описано в следующем уравнении:



Ni наночастицы были синтезированы Грином и О'Брайеном [32] с использованием литий или натрий борогидрида в качестве восстановителей при высоких температурах в

основной среде. Недостатком этого метода является то, что реакция является неполной, особенно в водной среде, поэтому бор появляется вместе с продуктами.

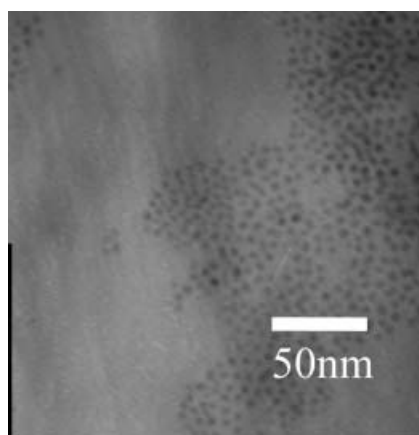


Рисунок 1.3 – Микрофотография ПЭМ наночастиц никеля

Хоу Я. и Гао С. [33] использовали тетрагидроборат натрия и гексадециламин (HDA) в качестве стабилизатора и растворителя соответственно для получения монодисперсных наночастиц никеля около 3,7 нм (рисунок 1.3). Используя гидрид натрия в органических растворителях, диспергированные порошки Ni были синтезированы в диапазоне ≤ 4 нм [34].

Методы с использованием спиртов, которые восстанавливают соли металлов в присутствии металлических частиц в качестве катализатора, обычно используются в синтезе магнитных наночастиц. Механизм восстановления предполагает образование промежуточных комплексов, алкоксида и оксония, которые разлагаются на карбонил [22]. Тераниши Т. и Мияке М. [35] получали однородные наночастицы Pd/Ni различного состава путем изменения отношения $Ni(ac)_2/H_2PdCl_4$ (исходные прекурсоры) и использовали поливинилпирролидон (PVP) в качестве адсорбирующего агента в пропанольной среде.

Однако используя полиолы в качестве восстанавливающих и стабилизирующих агентов, могут образовываться большие наночастицы [22]. Скорость реакции можно контролировать, контролируя этапы реакции. Хинотсу Т. и соавторы [36] заметили влияние ионов гидроксила и использовали растворитель для улучшения свойств наночастиц Ni. Путем увеличения отношения ионов OH^- и использования триметиленгликоля (TMEG) вместо этиленгликоля (EG) морфология частиц Ni изменялась от нерегулярных пластинчатых структур микронного размера до сферических частиц со средним диаметральным размером 16-50 нм. Кроме того, магнитные свойства уменьшались в результате образования ГПУ, а также структуры ГЦК, что связано с тем, что магнитная прочность ГПУ структуры слабее ГЦК. Недавно Молламахале Б. и другие [37] использовали органические спирты с длинными цепями (гексанол и бензил) в качестве

восстановительных растворителей для получения наночастиц Ni. Они показали, что гексанол эффективен для контроля размера этих частиц.

1.2.3. Золь-гель синтез

Золь-гель синтез считается важным способом получения металлических наночастиц высокой чистоты с контролируемым составом. Это универсальный, недорогой и низкотемпературный метод, основанный на гидролизе и поликонденсации золя до образования геля. Синтез золь-гель используется для получения материалов различной формы, таких как пористые структуры, тонкие волокна, плотные порошки и тонкие пленки (рисунок 1.4).

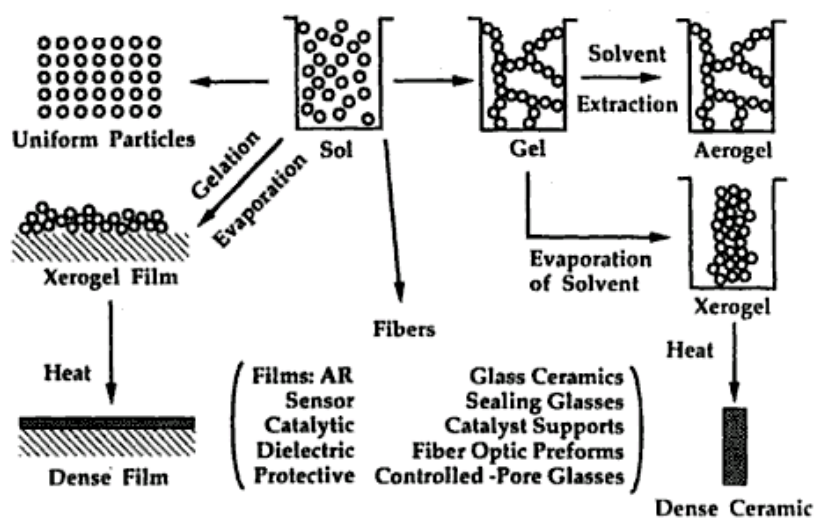


Рисунок 1.4 – Схема синтеза золь-гель [38]

Гель может быть образован в различных формах, таких как ксерогель, путем выпаривания золя и может быть образован в виде аэрогеля путем сушки золя в сверхкритических условиях [39].

Этот метод является ценным для синтеза гомогенных наночастиц (рисунок 1.5) с контролем размера и формы при низких температурах [39]. Данным методом были синтезированы наночастицы Ni и их сплавы с контролируемой структурой, морфологией, размером и распределением по размерам. Было обнаружено, что фазовая структура и магнитные свойства наночастиц Ni были подвержены влиянию приложенной температуры [39, 40].

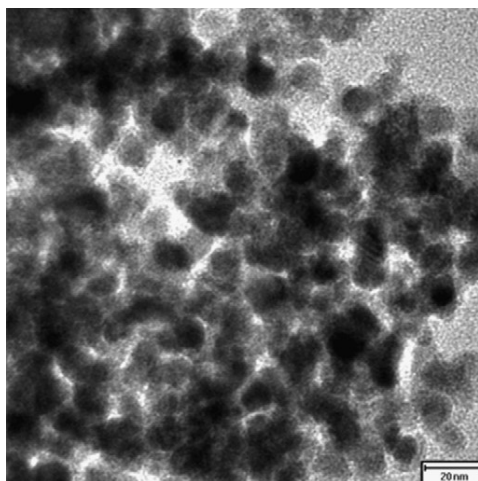


Рисунок 1.5 – Микрофотография ПЭМ наночастиц никеля [39]

1.2.4. Дуговой разряд

Дуговой разряд - это хорошо разработанный, высокоточный и сильнодействующий метод с высокой стабильностью электродуговой системы. Он используется для синтеза чистых металлических наночастиц путем использования энергии дуги для расплавления и испарения металлов в инертной атмосфере. Вся система дугового разряда зависит от термоэлектронной эмиссии электронов из металлов электродов после прохождения дуги. Дуговой разряд использовался в различных устройствах, таких как дуговые лампы, сварочные аппараты, газовые обогреватели, химические реакторы, дуговые печи и оборудование для плазменного напыления.

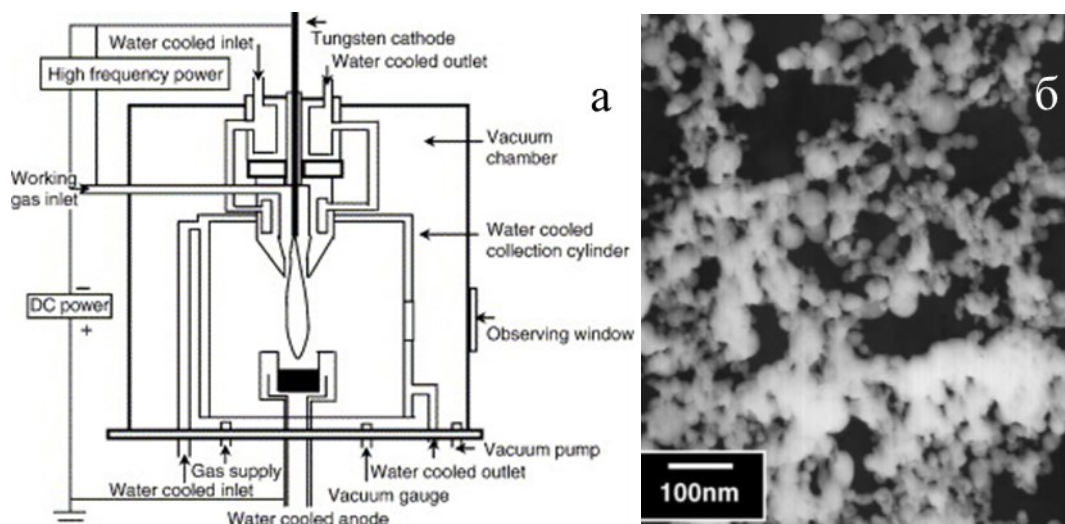


Рисунок 1.6 – (а) Схема экспериментальной установки анодной дуговой плазмы, (б) микрофотография СЭМ наночастиц никеля

Вей и соавторы [41] использовали плазму (рисунок 1.6 а) для создания однородных микроструктурных наночастиц Ni (рисунок 1.6 б). Характеризация этих частиц была удельной площадью поверхности ($14 - 23 \text{ м}^2/\text{г}$), сопровождающейся узким распределением

частиц по размерам (20 – 70 нм). Вебер и соавторы изучали каталитические свойства синтезированных наночастиц Ni [22]. В последнее время Чанг Х. и Су Х. [42] использовали дугопогружную наножидкостную технологию (arc-submerged nanofluid technology) для синтеза суперпарамагнитных наночастиц Ni в условиях вакуума.

1.2.5. Сверхкритическая жидкость

Сверхкритическая жидкость является альтернативным органическим растворителем в промышленной среде, её свойства лежат между свойствами газа и жидкости. Двуокись углерода и вода являются наиболее распространенными сверхкритическими жидкостями и используются в разных областях.

Метод проточной сверхкритической воды (FT-SCW) (рисунок 1.7 а) широко используется для получения наночастиц оксида металлов с контролируемым размером [43]. Данным методом легко контролировать реакции восстановления путем образования гомогенной системы.

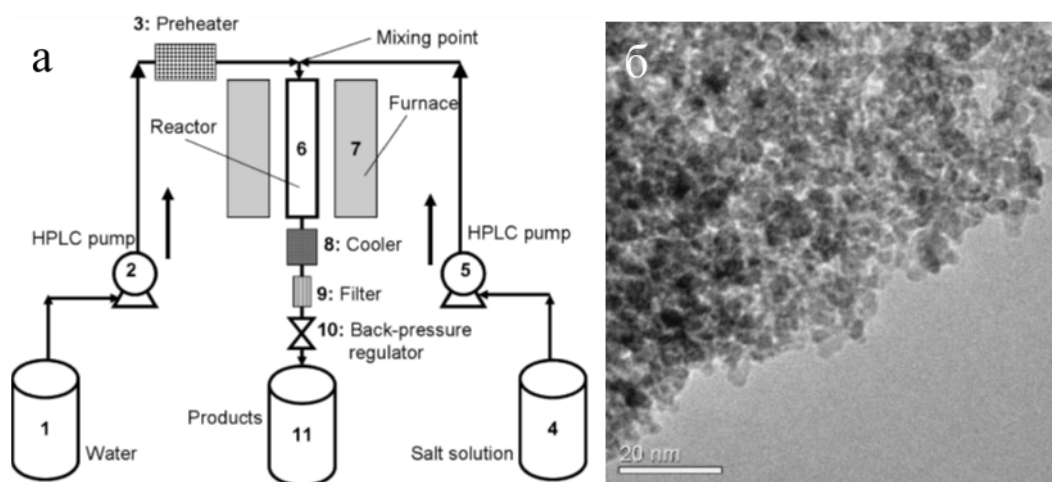


Рисунок 1.7 – (а) Схема непрерывного проточного реактора (FT-SCW), (б) микрофотография ПЭМ наночастиц никеля

Сунг К. и другие [43] синтезировали наночастицы Ni и NiO (рисунок 1.7 б) в основном растворе при высоких температурах. Было отмечено, что с увеличением времени реакции и намагниченности насыщения происходит соответствующее увеличение размера частиц.

1.2.6. Метод микроэмульсий

Метод микроэмульсий – это простой метод, широко используемый для контроля размера и морфологии наночастиц. На сегодняшний день метод применяется для синтеза сферических и монодисперсных наночастиц путем диспергирования непрерывной масляной фазы в наноразмерных капельках воды [44]. Молекулы поверхностно-активного

вещества используются для стабилизации фаз на границе раздела вода/масло и наночастицы обычно синтезируются из-за их микроокружения.

Метод микроэмульсий широко используется для получения широкого спектра металлических наночастиц, таких как сульфиды металлов, селениды, бориды и органические полимеры. Недостатками этого метода являются адсорбция поверхностно-активных веществ на поверхностях частиц, что увеличивает агрегацию частиц и трудности образования некоторых металлических наночастиц [44], например никеля (рисунок 1.8).

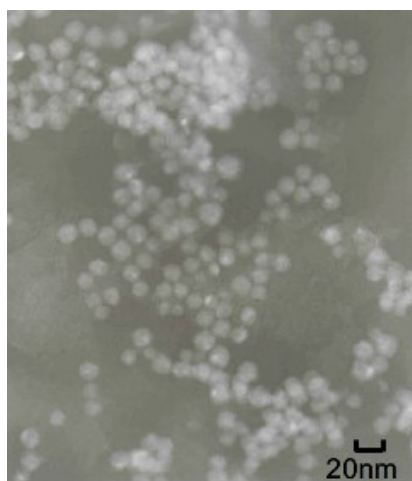


Рисунок 1.8 – Микрофотография ПЭМ наночастиц никеля

Чэнь Д. и Ву С. [45] использовали систему вода/ЦТАБ/н-гексанол для получения наночастиц никеля. Было установлено, что увеличение отношения ЦТАБ (цетилтриметил-аммонийбромид) к н-гексанолу является критическим фактором в определении размера частиц, в то время как высокое соотношение поверхностно-активного вещества к воде и ионам никеля является подходящими условиями для изготовления небольших, хорошо диспергированных наночастиц никеля в системе PVP/этанол/толуол/вода [44].

1.2.7. Пиролиз аэрозолей

Метод пиролиза аэрозолей (ПА) является очень важным методом получения металлов, оксидов металлов, неокисленных и композиционных порошков [46,47], поскольку этот метод позволяет получать субмикронные агрегаты наночастиц с контролируемым составом и морфологией, хорошей кристалличностью и равномерным распределением по размерам, которые можно легко получить всего за одну стадию. В типичном способе ПА раствор распыляют в аэрозольный реактор, где капли подвергаются выпариванию растворителя и осаждению осадка в капле, а затем подвергают сушке с последующим термолизом осадка при более высокой температуре с последующим припеканием наночастиц оболочки с образованием конечных микросфер [46].

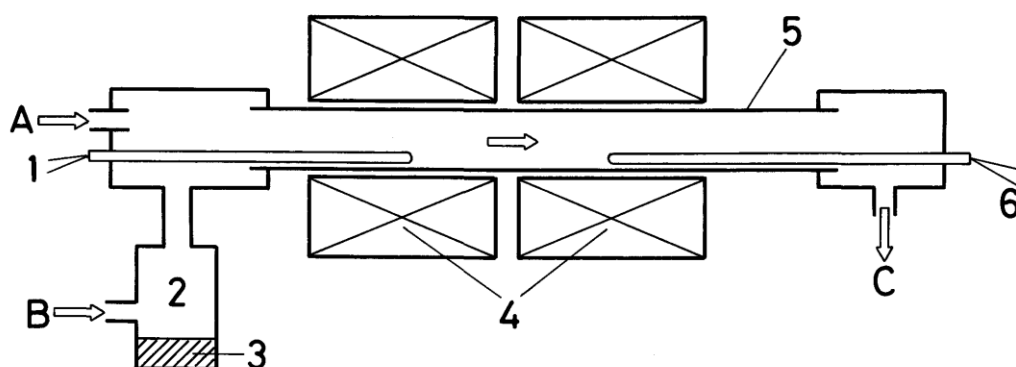


Рисунок 1.9 – Схема синтеза порошков методом пиролиза аэрозолей: 1) Термопара (СА), 2) ультразвуковой распылитель, 3) исходный раствор, 4) электропечь, 5) труба из оксида алюминия, (6) термопары (6% 30% RhPt), (А) H_2 , (В) N_2 и (С) циклонный фильтр

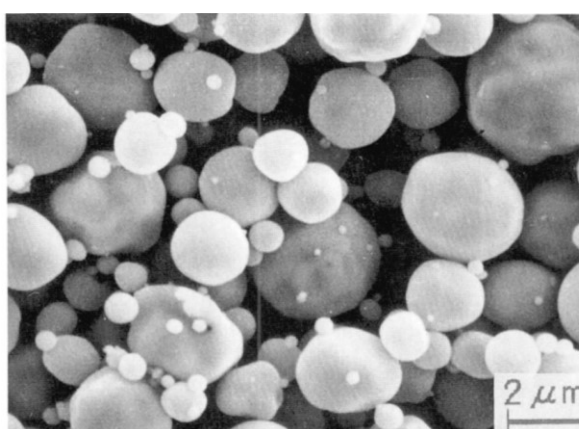


Рисунок 1.10 – Микрофотография СЭМ наночастиц никеля

Нагашима К. и другие [48] впервые получили микросферы никеля (рисунок 1.10) методом ПА с использованием прекурсоров никеля. Они показали, что полые и пористые микросферы, состоящие из наночастиц никеля, могут быть получены из $Ni(NO_3)_2$ и $NiCl_2$ в атмосфере H_2-N_2 на созданной ими установке (рисунок 1.9) за несколько секунд, ниже температуры плавления никеля, т.е. $1455^\circ C$. Аналогичные результаты были получены Стопиком С. и другими [49,50] из прекурсора $Ni(NO_3)_2$ в H_2-N_2 . Че С. и другие [51] также производили микросферы никеля из $NiCl_2$ и $Ni(NO_3)_2$ в атмосфере H_2-N_2 .

Исследователи показали, что частицы никеля могут быть получены при температуре выше $900^\circ C$ и временем пребывания в реакторе 5-20 секунд. Все эти исследования основывались на использовании H_2 в качестве восстановительного газа, при этом никаких других добавок не применялось. Однако, многие восстановители могут быть выбраны в виде газа, либо жидкости. Че С. [52] и Иксия Б. [53,54] выбрали аммиак в качестве восстановителя. Этим способом могут быть получены частицы никеля с небольшим количеством NH_3 . Муравьиную кислоту также выбирают в качестве восстановителя для получения порошка никеля методом ПА в другой статье Иксия Б. [55]. Ким Д. и соавторы

[56,57] использовали соразтворитель этанол в качестве восстановителя вместо опасного газового агента, а именно H_2 . Кроме того, все эти исследования проводились в атмосфере воздуха и никаких изменений давления в данных статьях не предпринималось.

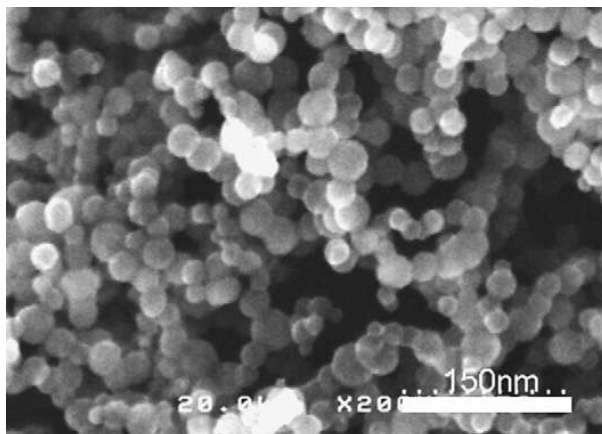


Рисунок 1.11 – Микрофотография СЭМ наночастиц никеля

В дальнейшем Ванг В. и соавторы [58], получили микросферы и показали, что методом ПА можно получать наночастицы никеля размером менее 50 нм (рисунок 1.11). Для синтеза наночастиц никеля они использовали H_2 и добавляли некоторые соразтворители, такие как муравьиная кислота и этанол, в качестве восстановителей, а также использовали систему пиролиза с низким давлением (LPSP) с фильтрующим аэрозольным генератором (FEAG), разработанным Кангом Ю. и Парком С. [59]. Конечным итогом их работы стало получение наночастиц никеля сферической формы, хорошей кристалличностью, равномерным распределением по размерам и высокой степенью чистоты. Можно также отметить, что технология пиролиза с низким давлением распыляет сухие наночастицы с контролируемым размером и морфологией в больших масштабах.

1.2.8. Синтез нанопорошков методом горения растворов

В 1967 году трое советских ученых: А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская и В.М. Шкиро в Научном Центре Академии наук СССР в Черноголовке совершили научное открытие названное "Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций" (популярное название "Явление твердого пламени") [60]. Это тип горения твердых веществ, при котором даже при очень высокой температуре этого процесса исходные реагенты и конечные продукты реакции остаются в конденсированном (твердом или жидком) состоянии. С помощью этого процесса произведено огромное количество необходимых веществ и материалов, продукция из которых нашла применение практически во многих отраслях промышленности. Если использовать особо чистые (беспримесные) исходные реагенты, то газовыделения в процессе горения не наблюдается, и поэтому можно говорить

о возможности создания нового типа безгазового горения. Этот процесс советские ученые назвали самораспространяющийся высокотемпературный синтез (сокращенно СВС, англ. SHS – Self-propagating High-Temperature Synthesis).

Первостепенные представления о горении были существенно расширены с помощью открытия СВС метода. Для интерпретации и описания этих сложных процессов была создана новая теория, названная структурной макрокинетикой, что позволило открыть новые технологические применения процесса горения для синтеза новых материалов в:

- пиротехнике (безгазовые тепловыделяющие элементы и системы огнепередачи);
- машиностроении (твердые сплавы, износостойкие наплавки, абразивы), в металлургии (огнеупоры, ферросплавы);
- электронике и электротехнике (нагревательные элементы, ферриты, высокотеплопроводные электроизоляторы, сверхпроводники);
- медицине (имплантаты на основе сплавов с эффектом памяти формы);
- науке (динамический рентгенофазовый анализ, СВС-калориметрия, генераторы высокого давления).

Открытие нового метода синтеза вызвало большой интерес исследователей и привело к возникновению автономной области науки. Превосходство метода СВС при создании незаменимых материалов, сформированных с помощью новой разновидности горения по сравнению с традиционной печной технологией довольно значительны. В связи со своей простотой процесса и использованием довольно дешёвого оборудования, синтез СВС методом осуществляется за несколько секунд (взамен часов). Эта отличительная черта делает его очень значимым для промышленности в плане упрощения целой технологии производства при получении материалов. В связи с дальнейшим развитием этого метода получило своё развитие одно из направлений метода СВС — метод СГР.

Синтез горением растворов (СГР) является эффективным методом для синтеза наноматериалов и используется в производстве различных керамических порошков, необходимых для сложных применений в науке и технике. В конце 1980-х, начале 1990-х годов этот метод был впервые открыт довольно известным учёным Патилом К. [61]. В дальнейшем несколько учёных из Индии и США поддержали и продолжили его исследования [62]. Профессор Бхадури С. был среди первых исследователей в США [63].

Для своих ранних синтезов Патил К. использовал те же реагенты, что и мы сейчас, однако в качестве нагрева реакционной смеси применял длительный по времени индукционный нагрев в муфельной печи при высокой температуре. После множества проведённых опытов, синтезов, наблюдений и теоретических расчетов Патил К. пришел к выводу, что для реакции исходной реакционной смеси не нужен продолжительный нагрев,

а достаточно быстрого инициирования реакции низкотемпературным нагревом порядка 150°C , с помощью которого взаимодействие компонентов экзотермической реакционной смеси создаст нужную высокую температуру для образования нужной фазы синтезируемого материала.

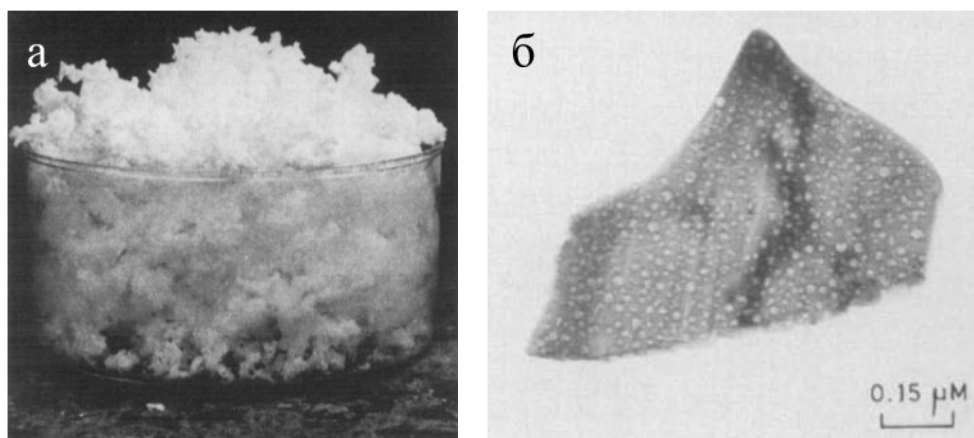
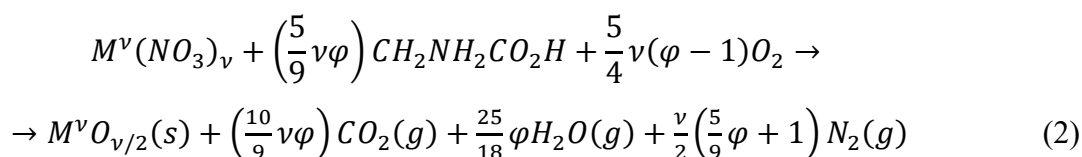


Рисунок 1.12 – (а) Пористая структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стеклянном стакане (вес продукта 2,72 г, объем 300 см^3), (б) микрофотография ПЭМ одной частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Как и предполагалось, он приготовил исходную смесь и поставил её на керамическую нагревательную плитку, смесь начала кипеть и пошёл процесс испарения воды. После выпаривания растворителя до образования вязкой массы произошло локальное воспламенение, и появившийся фронт волны горения распространился по всей гелеобразной реакционной смеси. Это и была экзотермическая реакция горения, которая за счёт своего большого количества выделяемого тепла смогла дожечь остальную массу реакционной смеси с получением необходимого материала (рисунок 1.12 а). В целом, процесс реакции очень быстро приводит к образованию нанозерен (рисунок 1.12 б), обладающих высокой чистотой из-за испарения всех летучих соединений при высокой температуре реакции, генерируемой самой же экзотермической реакции.

В СГР используются соли, такие как нитраты, сульфаты металлов и карбонаты в качестве окислителей, а в качестве восстановителей, такие виды горючего как глицин, сахароза, мочевины, или другие водорастворимые углеводы. Нитрат используется как окислитель для горючего в процессе реакции горения. Порошок не всегда может быть получен однофазным, обычно это сочетание оксидов металлов, но в некоторых случаях образование однофазных продуктов происходит при последующей термообработке. Стехиометрическое горение компонентов равновесной реакции, например, с помощью нитрата металла в качестве окислителя и глицина в качестве горючего, может быть описано по следующей общепринятой схеме:



где М – металл, ν – валентность металла, φ – отношение масс горючего (глицин) и окислителя (нитрат металла).

Когда $\varphi = 1$, то начальная смесь не нуждается в атмосферном кислороде для полного окисления горючего; $\varphi > 1$ означает избыток горючего, $\varphi < 1$ – его недостаток. Из формулы видно, что единственным твердофазным продуктом реакции является оксид металла, но последующее развитие этого метода показало, что продуктом могут быть также металлы.

Синтез горением растворов основан на том, что реакцию горения инициируют нагреванием исходного раствора и экзотермическая реакция, которая становится самоподдерживающейся в течение определенного интервала времени, преобразует исходную смесь в порошок конечного продукта. Экзотермическая реакция начинается при температуре воспламенения, при которой выделяется некоторое количество тепла, то способствует достижению максимальной температуры или температуры горения. Синтез горением растворов обладает преимуществом быстрого получения мелких и однородных порошков. Так как это экзотермический, самораспространяющийся процесс, и с высокой скоростью тепловыделения, то он может быть взрывоопасным и поэтому должны быть приняты определённые меры в соответствии с дополнительной осторожностью.

В конце 1990 годов Патил К. доказал, что СГР является универсальным методом синтеза широкого диапазона размеров частиц и материалов (рисунок 1.13) [61], а Мимани Т. смогла получить порошки оксида алюминия нанометрового размера [64-66]. Патил К. обозначил основные преимущества этого метода:

- 1) смешение реагентов на молекулярном уровне;
- 2) быстрота процесса синтеза;
- 3) лёгкость управления процессом;
- 4) высокая чистота при производстве гомогенных порошков оксидов;
- 5) экономичность по времени, энергии и затратам на реагенты.

Динка П. и Мукасьян А. в начале 2000 годов показали, что другим важным преимуществом этого метода является возможность образования сложных оксидных нанопорошков для использования в качестве строительной керамики, катализаторов, биологических топливных элементов или материалов [67,68].

Основа для метода горения заключается в термодинамических понятиях, используемых в сфере современной теории горения, которая развивалась в 1920 годы и

описана в работах Н. Н. Семёнова по тепловому взрыву [69], а его экстраполяцию к синтезу горения для получения оксидов и термодинамическую интерпретацию широко обсуждают некоторые исследователи. Успех этого процесса тесно связан с соединением составных частей: подходящего горючего или комплексобразующего агента, например, лимонной кислоты, мочевины и глицина в воде, и экзотермической окислительно-восстановительной реакции между горючим и окислителем, например, нитратом.



Рисунок 1.13 – Огонь и его важные составляющие - тепло, свет и зола, для синтеза материалов: 1) SrAl_2O_4 , 2) редкоземельные люминофоры, 3) диоксид циркония, 4) сотовый монолит с покрытием Pd/CeO_2 , 5) ПЭМ диоксида циркония, 6) ПЭМ цирконата-титаната свинца, 7) розовый пигмент ($\text{Co/Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$), 8) NiFe_2O_4 [14]

Основа для метода горения заключается в термодинамических понятиях, используемых в сфере современной теории горения, которая развивалась в 1920 годы и описана в работах Н. Н. Семёнова по тепловому взрыву [69], а его экстраполяцию к синтезу горения для получения оксидов и термодинамическую интерпретацию широко обсуждают некоторые исследователи. Успех этого процесса тесно связан с соединением составных частей: подходящего горючего или комплексобразующего агента, например, лимонной кислоты, мочевины и глицина в воде, и экзотермической окислительно-восстановительной реакции между горючим и окислителем, например, нитратом.

На самом деле механизм реакции горения является очень сложным. Существует несколько параметров, влияющих на реакцию, например, тип горючего, соотношение горючее-окислитель, использование избытка окислителя, температуры воспламенения и

количества воды, содержащегося в смеси прекурсоров о которых будет сообщено в следующих пунктах Главы 1.

Характеристики порошков, такие как размер кристаллитов, площадь поверхности, природа агломерации (сильная и слабая), определяется в основном энтальпией и температурой пламени, генерируемой при горении, которая, в свою очередь, зависит от природы горючего и от соотношения горючее-окислитель, используемого в реакции. Быстрое выделение большого объема газа при горении рассеивает тепло от процесса и ограничивает повышение температуры, уменьшая возможность преждевременного спекания между первично образованными частицами. Образование газа, таким образом, помогает ограничить контакт между частицами, что приводит к более порошкообразному продукту.

Методика горения контролируется массой смеси и объемом контейнера для синтеза. Исследования, проведенные Кингсли и Патилом К. [61] показали, что отношение масс/объем является критическим для возникновения синтеза горения и реакционная смесь менее чем 5 г в контейнерах 300 мл не воспламеняется.

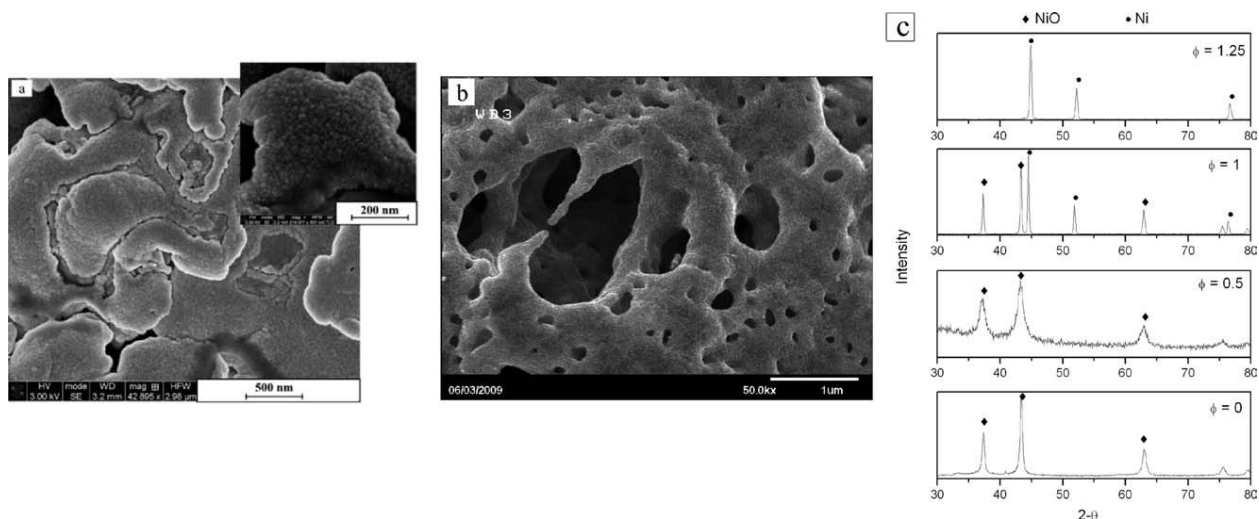


Рисунок 1.14 – Микрофотографии микроструктуры никеля (а) и (б); Рентгенограммы (с) продуктов SCS в системе глицин-нитрат никеля

Исследования по методу синтеза чистых никелевых наноразмерных порошков никеля (рисунок 1.14), а также порошков его оксида были впервые выполнены Мукасьяном А., Кумаром А. и Вульфом Е. [70]. Особое внимание было уделено механизму формирования металлической фазы продуктов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Было предложено, что экзотермическая реакция между компонентами NH_3 и HNO_3 , образовавшимися во время разложения глицина и нитрата никеля, выступает в качестве источника энергии, требуемой для достижения

самоподдерживающегося реакционного режима. Проведение термодинамического анализа реакции горения показало, что увеличение концентрации глицина ведет к образованию восстановительной атмосферы в волне горения, что в свою очередь приводит к образованию чистых металлов и металлических сплавов. Термогравиметрический анализ реакционных систем и рентгенофазовый анализ продуктов в закаленной волне горения показывают, что формирование оксидных фаз происходит в реакционном фронте с последующим постепенным восстановлением оксида до чистой металлической фазы в зоне догорания. Это наиболее важно тем, что на основе этого механизма можно предположить методологию SCS синтеза для чистых металлов и металлических сплавов. Отсюда следует, что необходимым условием метода горения растворов для получения чистых металлов из окислитель-глициновой системы является необходимостью подбора окислителя, например, нитрат металла, а также варьированием параметров их соотношения в реакционной смеси.

Также метод горения растворов является универсальной техникой синтеза различных типов оксидов в нанометровом диапазоне для использования в различных технологических применениях. После его открытия хлынула целая волна синтезов различных материалов, таких как, Al_2O_3 – используемых в качестве абразивов [65], $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$, M/CeO_2 , $\text{M}=\text{Pt}$, Pd , Ag – катализаторов [66, 71-73], $\text{Co}^{+2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – пигментов [74], Ni-YSZ , $(\text{Ni}, \text{Co}/\text{Fe}/\text{Cu}) - \text{YSZ}$, LaSrFeO_3 , LaCrO_3 – анодов и катодов [75, 76], $\text{LiCo}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$ – литиевых батарей [77], $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, ZnO , BaTiO_3 – магнитных, диэлектрических, пьезоэлектрических материалов [78, 79] и для других различных применений. Такой широкий диапазон синтезируемых оксидов обладает большим спектром магнитных, механических, диэлектрических, каталитических, оптических и люминесцентных свойств.

В задачи диссертации входит создание научных основ и разработка гибридной методики синтеза полых металлических микросфер никеля на основе комбинации методов пиролиза аэрозолей и горения растворов, использующей недорогие исходные реагенты и позволяющей влиять на площадь удельной поверхности, кристалличность наночастиц никеля, а также вводить легирующие добавки.

Классический метод пиролиза аэрозолей подразумевает распыление никельсодержащих реагентов и последующее термическое разложение в различном аппаратном оформлении. Распыляемые реагенты являются доступными коммерчески или предварительно синтезируются в лабораторных условиях. Особенностью предложенной методики является наличие горючего в исходной реакционной смеси. В результате прохождения смеси через трубчатую печь на каплях водяных аэрозолей происходит экзотермическая реакция с образованием Ni , приводящая к кристаллизации никеля, что

позволяет совместить простоту синтеза и недорогие исходные реагенты с широкими возможностями влиять на свойства получаемого материала.

1.2.8.1. Параметры синтеза горением растворов

Существует целый ряд параметров, которые влияют на реакцию горения, например, размер частиц реагента, стехиометрия (в том числе с использованием разбавителей или инертных реагентов), плотность раствора, температуры воспламенения, потери тепла, и, конечно же, температура горения, скорость нагрева и охлаждения, физические и химические параметры реагентов. Многие из этих параметров являются взаимозависимыми и оказывают существенное влияние на конечную структуру и свойства продукта. Установление оптимальных параметров реакции синтеза материала основывается на фундаментальном понимании контролируемых механизмов реакции в каждой реакционной системе. Это было одно из самых активных направлений исследований для методов СВС и СГР. В следующих разделах, для лучшего понимания развития метода СГР, обобщено и описано влияние вышеперечисленных параметров процесса на реакции горения.

1.2.8.1.1. Типы пламени

Образование пламени при горении нитрата алюминия с глицином возникает в результате выхода тепла от химического горения трансформирующихся веществ [61,64-66]. Мимани Т. и Патил К. в 2000 году показали, что синтез СГР, в общем, в контролируемых условиях, порождает своеобразное горение тлеющего типа пламени, в зависимости от используемого соотношения горючего и окислителя. Горящее пламя может держаться в течение нескольких секунд или даже минут, в то время как тлеющий огонь не растёт и гаснет через несколько секунд. Тип пламени в камере сгорания играет важную роль, как в контроле размера частиц, так и синтезированных порошков.

Янос Р. и соавторы [80] в 2009 году провели довольно важное исследование, где показали, что если в качестве примера использовать $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и β -аланин, то можно наблюдать горение тлеющего типа (рисунок 1.15). Но если взять такую же исходную смесь с мочевиной, она используется как дополнительное горючее, то произойдёт воспламенение. Следует отметить, что в любом процессе горения смеси реагентов (горючего и окислителя) может происходить самовоспламенение или зажигание путем влияния внешнего источника тепла. Эти условия имеют решающее значение при формировании пламени.

Существует зависимость от типа пламени, связанного с используемым горючим, как это можно видеть при использовании мочевины, которая более реакционноспособна, и

приводит к образованию свечения пламени, чем в растворе в присутствии глицина, отличающегося горением тлеющего типа. Реакционная способность реакции горения зависит от групп лигандов молекул горючего и композиционного отношения горючего и окислителя.

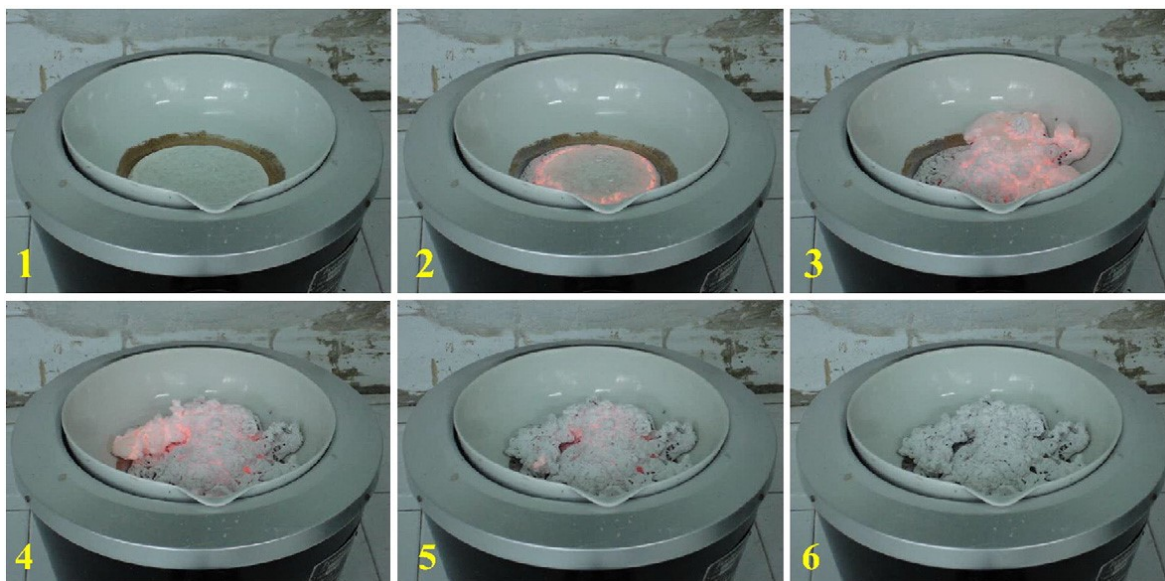


Рисунок 1.15 – Эволюция реакции горения тлеющего типа между компонентами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и β - аланина

1.2.8.1.2. Характерные температуры процесса

Температура горения является одной из наиболее важных характеристик, позволяющих предположить и установить фазовое состояние продуктов после процессов горения. Экспериментальное определение температуры горения не всегда представляется возможным или связано с некоторыми трудностями, поэтому расчетные методы оказываются наиболее предпочтительными для её оценки. В своих работах, после открытия метода СВС в 1967 году, Мержанов А.Г. и его коллеги [81] установили, что во время реакции синтеза горения существуют четыре важных температуры, которые могут повлиять на реакционный процесс и свойства конечного продукта:

1. Начальная температура (T_0) – средняя температура раствора реагентов перед реакцией воспламенения;
2. Температура воспламенения ($T_{\text{воспл}}$) представляет собой точку, в которой реакция горения динамически активизируется без дополнительного источника внешнего тепла;
3. Адиабатическая температура пламени ($T_{\text{ад}}$) — это максимальная температура горения, которая достигается при адиабатических условиях;
4. Максимальная температура пламени ($T_{\text{мах}}$) — это максимальная температура достижения фактической конфигурации, т. е. в условиях, которые не являются адиабатическими.

Как писал в своих работах Мержанов А.Г., расчет температуры воспламенения не так прост, как адиабатической температуры пламени. Температура воспламенения — это комплексная величина, строго связанная не только с термодинамикой и теплофизикой системы, но и также с особенностями механизма реакции. Как правило, процесс воспламенения начинается с небольшого, но значительного уменьшения объема раствора реагентов, при котором раствор быстро нагревается выше температуры, скорость химической реакции становится достаточно высокой, а скорость тепловыделения превышает рассеивание тепла.

На температуру пламени влияет большое количество факторов: она может быть увеличена с добавлением избытка окислителя, такого как нитрат аммония, или путём соотношения горючее-окислитель. Из существующих методов обычно применяют термопарный метод измерения температуры воспламенения и горения смеси, согласно которому термопара помещается в реакционную среду до синтеза и фиксирует локально (в заданной точке) температуру горения при распространении фронта волны горения вдоль всего исходного раствора.

Адиабатическая температура пламени может быть вычислена, используя теплоемкость продуктов, температуры воспламенения и теплоты сгорания, при условии, что тепло не теряется в системе, так как при практическом измерении температуры неизбежны погрешности, доказанные во многих исследовательских работах в конце XX века [82], за счет тепловых потерь при излучении, теплоотвода в холодные концы термопар, неполному сгоранию смеси, потери тепла, идущего на разогрев воздуха и самой термопары, и т.д. Пламя измеренной температуры почти всегда намного меньше, чем рассчитанные адиабатические значения, так как вышеперечисленные факторы способствуют уменьшению фактической температуры пламени. Однако с возможностью использования тонких (с минимально возможным диаметром до 0,5 мкм) термопар связано с рядом технических и эксплуатационных свойств: низкой прочностью, сложностью изготовления, припаивания, крепления и др.

1.2.8.1.3. Исследования механизма СГР

В реакции горения растворов чрезвычайно высокие температуры (более 1550°C), могут быть достигнуты в течение очень короткого срока. Таким образом, разумно предположить, что термически изолированная система существует очень маленькое время для отвода тепла в окружающее пространство. Следовательно, максимальная температура, до которой разогревается система, считается адиабатической температурой ($T_{ад}$). Тепло, выделяющееся при реакции, отражает энтальпия системы и состояние её функции. Это выражается как:

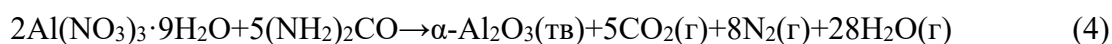
$$\Delta H^0 = \Delta H_f^0 = 298 \int_{T_{ад}}^{\Delta C_p(\text{продукт})} dT \quad (3)$$

Тепло, выделяющееся в процессе синтеза оксида алюминия горением смеси нитрата алюминия и мочевины, может быть рассчитана с использованием значений ΔH_f^0 реагентов и продуктов (теплоты образования в ккал/моль).

Реагенты: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = -897,96$; Мочевина = $-79,71$,

Продукты: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = -400,4$; $\text{CO}_2 = -94,051$; $\text{H}_2\text{O}(\text{вода}) = -57,796$ [83]

C_p для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 18,89$ ккал/К*моль



Для термически изолированной (адиабатической) системы $\Delta H_f^0 = 0$

$$\Delta H_f^0(\text{реагентов}) = \Delta H_f^0(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^0(\text{Мочевина}) = 2 \times (-897,96) + 5 \times (-79,71) = -2194,47 \text{ ккал/моль}, \quad (5)$$

$$\Delta H_f^0(\text{продуктов}) = \Delta H_f^0(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) + \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + \Delta H_f^0(\text{N}_2) + \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) = (-400,4) + 5 \times (-94,05) + 9 \times 0 + 28 \times (-57,796) = -2488,943 \text{ ккал/моль}, \quad (6)$$

$$\Delta H_f^0(\text{реакции}) = \Delta H_f^0(\text{продуктов}) - \Delta H_f^0(\text{реагентов}) = (-2488,93) - (-2194,47) = -294,47 \text{ ккал/моль}. \quad (7)$$

С помощью ΔH_f^0 (реакции) можно вычислить температуру пламени:

$$-(-294,47) = \Delta H^0 = \Delta H_f^0 = 298 \int_{T_{ад}}^{\Delta C_p(\text{продукт})} dT \quad (8)$$

Решая представленное выше уравнение, было получено $T_{ад} = 1700$ К, что очень хорошо согласуется с наблюдаемой $T_{\text{пламени}}$ (1773 ± 100 К). Приведённая выше схема, которую предложили Варма А., Мукасян А.С. и Рогачёв А.С. в 2000-х годах [84] для различных реакционных систем, была одной из обычных систем уравнений расчета экзотермичности химической реакции, описанной Сарнером С. в своей книге «Химия ракетных топлив» [85]. Это было необходимо для развития метода СГР.

1.2.8.1.4. Генерация газов

Существует хорошо установленный факт, что при синтезе горения морфология порошка, размер частиц и площадь поверхности непосредственно связаны с количеством газов, которые высвобождаются во время горения. Газы разбивают большие кластеры и тем самым создают поры между частицами. Как утверждает Сарнер С. [85], проводивший свои исследования в середине XX века, кластеры разрушаются в условиях повышенного выделения газообразных продуктов горения, и в этих условиях выделяется больше тепла из системы, препятствуя росту частиц.

Различие в размерах частиц, с использованием различных видов горючего, зависит от числа молей газообразных продуктов, выделяющихся при горении. Термодинамическое моделирование показывает увеличение газовой генерации с увеличением количества горючего и окислителя.

1.2.8.1.5. Атмосфера

Влияние состава атмосферы на свойства продуктов сгорания, синтезированных в растворе, еще мало изучены и исследованы в литературе. Вмешательство окружающей среды (O_2 и CO_2 в воздухе) и недостаточная температура реакции в результате неполного сгорания способствует образованию продуктов с различными метастабильными твердыми фазами вместо чистого оксида с газами CO и NO_x .

Методом СГР многие исследователи уже 20 лет подряд хотят получить металлическое железо, однако это невозможно в связи с его сильным сродством к кислороду. Таниоло Д. [86] в 2007 году, как и другие исследователи, проводя эксперименты в атмосфере аргона, попытались это сделать, но это позволило осуществить синтез только одиночной фазы магнетита (Fe_3O_4). Полученная фаза магнетита довольно неустойчива и реагирует с атмосферным O_2 , в результате чего происходит формирование Fe_2O_3 фазы.

1.2.8.1.6. Отношение горючее-окислитель

Одна из учёных Мимани Т., сделавшая значительный вклад в развитие метода горения растворов в начале 2000 годов, определяет горючее как вещество, способное расщеплением СН связей вызывать горение (акцептор электронов) [64]. Окислителем она называет вещество, которое помогает процессу горения, выделяя при этом кислород (донор электронов). В связи с этим только тогда, когда окислитель и горючее тщательно перемешаны в соответствующей пропорции, может инициироваться экзотермическая химическая реакция, которая и будет выделять значительную часть тепла. При этом температура, когда начинается реакция в растворе между окислителем и горючим, называется температурой воспламенения.

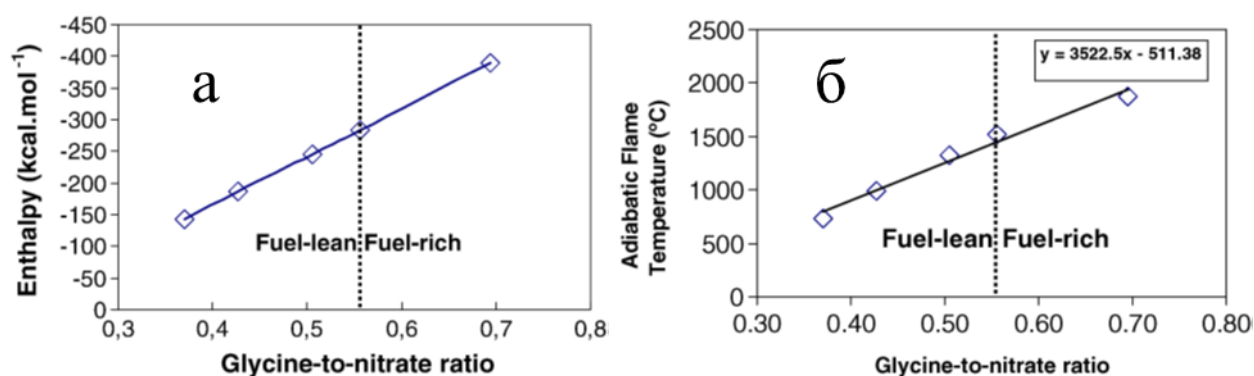


Рисунок 1.16 – Изменение, (а) энтальпии и (б) адиабатической температуры пламени в зависимости от молярного отношения глицин-нитрат

Соотношение горючего и окислителя является одним из наиболее важных параметров при определении свойств синтезированных порошков, полученных путем горения. Свойства продукта, такие как размер кристаллитов, площадь поверхности,

морфология, фаза, степень и характер агломерации, обычно контролируются путем регулировки соотношения горючее-окислитель. Изменение энтальпии и адиабатической температуры пламени от молярного соотношения глицин-нитрат можно увидеть на рисунке 1.16 (а,б), рассчитанные Таниолом Д. и другими в своей работе [87]. Как и ожидалось, они существенно увеличиваются с количеством горючего, используемого во время сгорания.

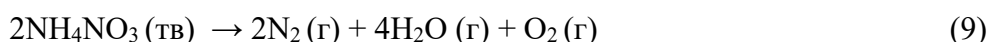
Сарнер С. утверждает, что соотношение горючее-окислитель определяет влияние газов на морфологию частиц [85]. Размер пор также зависит от соотношения горючее-окислитель, потому что, чем больше количество горючего, тем больше размер пор частиц. Но в свою очередь он приводит данные, что соотношение не всегда рассчитывается на основе термодинамического моделирования и/или теории ракетных топлив.

Недавние исследования в области СГР показали, что существенную роль в контроле размера частиц и микроструктуры продуктов при разных соотношениях горючее-окислитель играет горючее, о котором будет сообщено далее.

1.2.8.1.7. Основные окислители

В качестве прекурсоров металлов, описанных в книге Сарнера С. [85], представлено очень большое многообразие окислителей, используемых учёными при горении до 1965 года. В настоящее время современные учёные выбирают нитраты не только потому, что они являются основными источниками металла при разложении солей, но также из-за их большой растворимости в воде, что позволяет получить более гомогенный раствор. В синтезе горения растворов группы $-\text{NO}_3$ по своему окислительному характеру выступали в качестве основных окислителей. Большинство оксидов, синтезированных методом горения, были получены путем комбинаций различных нитратов металлов и горючего.

Многие реакции горения были слабо экзотермическими, в связи с чем в реакциях горения начали применять нитрат аммония (NH_4NO_3) в качестве дополнительного окислителя, не изменяя долю других участников химической реакции. Другой его интересной особенностью является низкая стоимость, поэтому этот реагент был очень распространен и доступен для научных лабораторий. Как можно видеть, разложение нитрата аммония создаёт отчасти те же газы, что и при реакции между нитратами металла и глицина (уравнение 2):



Избыток с помощью добавления нитрата аммония приводит к увеличению газообразных продуктов горения, влияет на расширение пор в микроструктуре, и в конечном итоге приводит к увеличению площади поверхности получаемого порошка.

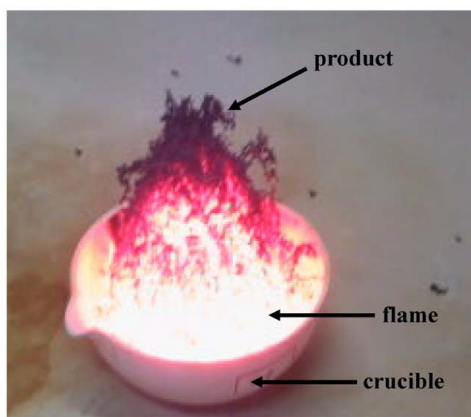


Рисунок 1.17 – Реакция горения смеси с нитратом аммония со свечением пламени и выделении газообразных продуктов

Регулируя соотношение горючее – нитраты металлов – нитрат аммония, можно варьировать значения кислородного баланса смесей реагентов, в которых меняются явления процессов горения и, следовательно, получаются продукты с различными характеристиками. Хвангом С. и соавторами [88] предложена интерпретация, основанная на измерении максимальной температуры горения и количества газа, выделяющегося во время реакции для различных значений кислородного баланса, путем добавки нитрата аммония, относительно природы горения и его корреляции с характеристиками синтезированных продуктов. Они показали, что исходная реакционная смесь только с добавлением нитрата аммония горит со свечением (рисунок 1.17) и с сильным газовыделением, и соответственно получают высокотемпературные продукты нужного состава.

1.2.8.1.8. Химический состав исходных химических веществ

Тип и количество химических веществ, используемых в реакции, оказывают существенное влияние на характеристики получаемых порошков. Присутствие воды, растворимость и тип используемого горючего, имеют решающее значение. В растворе смеси нитратов металлов (окислителей) и мочевины или глицина (горючего) расщепляются быстро с помощью дефлаграционного горения или сжигания.

Превосходная однородность продукта достигается за счет использования тщательно перемешанных химических прекурсоров. Это происходит, когда окислитель и горючее растворены в воде. Горючее также служит в качестве комплексообразующего агента, ограничивающего осаждение отдельных компонентов прекурсоров перед воспламенением.

Относительно недавно в 2010 году, Вейфан Чен исследовал добавление инертной соли [89] в смесь окислительно-восстановительного раствора для синтеза горения. Он показал, что это может привести к образованию хорошо диспергированных наночастиц с

более заметным увеличением площади поверхности. Добавление соли нарушает трехмерную пористую структуру, типичную для полученных порошков путём горения и действует в качестве ингибитора агломерации.

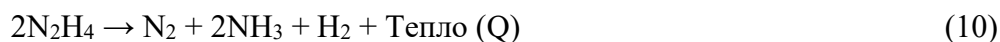
Используемые в синтезах неорганические соли, как правило, низкой стоимости по сравнению с органическими солями легкорастворимы в воде, термически стабильны при высоких температурах, легко удаляются из продукта, способны к дальнейшей переработке.

1.2.8.1.9. Роль горючего

Простые оксиды металлов обычно получают путем термического разложения солей металлов, таких как карбонаты, оксалаты, нитраты, ацетаты и т.п. С другой стороны, смешанные оксиды металлов, такие как ферриты, хромиты и манганиты, получены из одного типа прекурсоров, содержащих более одного иона металла в требуемом соотношении молей. Большое количество технологически важных смешанных оксидов металлов, таких как ферриты, хромиты, манганиты и титанаты были получены при разложении соответствующих смешанных оксалатов металлов, карбонатов, цианидов, или гидроксидов.

Патил К. и другие исследователи в конце 1980-х в начале 1990-х годов знали, что чтобы разложить обычные нитраты, сульфаты металлов с получением высокотемпературных оксидов, нужно было исходную смесь выдерживать в печи довольно продолжительное время при значительно высокой температуре. Путём большого объёма проделанных работ и параллельного развития метода СВС, они пришли к заключению, а почему бы в процессе синтеза не использовать экзотермичность самой реакции разложения. Проанализировав детально большой объём литературы, в основном это была теория ракетного горения топлив и теория СВС, учёные поняли, что ключевым компонентом в разложении солей является наличие горючего. Химическим горючим они называли вещества, способные выделять довольно значительную энергию в ходе экзотермических химических реакций при горении. При выборе горючего Патил К. и другие исследователи, конечно же, опирались на ранее изученные вещества.

Одним из самых первых был гидразин (N_2H_4), который использовался и используется в качестве монопропеллента и ракетного топлива. Высокая энергия, необходимая для приведения в движение ракеты, происходит от разложения гидразина до азота, аммиака и водорода:



Поэтому в этом отношении гидразин (H_2N-NH_2) и его производные стали очень привлекательными [90].

Как и было предсказано, использование топлива способствовало сильной экзотермической реакции при разложении. Выделение тепла в этих реакциях более чем компенсирует тепло, необходимое для разложения комплексов металлов, в результате чего происходит самовозгорание. Так как гидразин имеет положительную теплоту образования ($\Delta H_f^\circ = \sim 50.434$ кДж/моль), следовательно, он термодинамически неустойчив. Он имеет две свободные пары электронов, четыре взаимозаменяемые Н – атомы, и высокоэнергетическую N-N связь. Наличие несвязанных электронных пар позволяет гидразину в координации с ионом металла образовывать комплексы, как ододентатные, так и через мостик бидентатные лиганды.

Гидразин имеет большое сродство к CO_2 и образует гидразин карбоновую кислоту $\text{N}_2\text{H}_3\text{COOH}$ [91]. Гидразинкарбоксилат анион $\text{N}_2\text{H}_3\text{COO}^-$ является бидентатным лигандом и образует несколько давно известных металлических гидразидкарбоксилатных комплексов, таких как $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2$, $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, или $\text{N}_2\text{H}_5\text{M}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3\text{H}_2\text{O}$ [92]. В основном описанные выше гидразин-комплексы металлов были подготовлены и исследованы Патилом К. в 1986 году в качестве прекурсоров низкотемпературных оксидных материалов [93]. Было отмечено, что тепловая реактивность этих комплексов резко изменяется от детонации до дефлаграции (контролируемого горения) и к разложению.

Например, Патил К. и сотрудники ещё до открытия метода СГР в 1982 году показали, что комплексы, содержащие перхлорат, нитрат, и азид-анионы переходных металлов взрываются или детонируют [94], в то время как непереходные металлы, например, Mg и Al быстро сгорают. Гидразин комплексы с анионами, как сульфат и галогениды просто разлагаются с потерей гидразина, оставив сульфаты и галогениды металлов. Гидразин комплексы металлов с карбоксилат-анионами также дефлагрируют. Оба комплекса $\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ и $\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ зажигаются при $\sim 200^\circ\text{C}$ и горят (сгорают) с получением оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), который обладает магнитными свойствами. Оксид железа, как известно, катализирует разложение гидразина со взрывом даже при комнатной температуре. Дефлаграция или быстрое горение этих комплексов гидразина связано с наличием N-N связи, которая разлагается до азота N_2 ($\text{N}\equiv\text{N}$) с выделением ~ 150 кДж/моль тепла вместе с окислением COO^- до CO_2 .

Температурный профиль исследования, полученный Кишоре К. совместно с Патилом К. в 1985 году при горении $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2$ показал, что, хотя воспламенение и происходит при температуре 200°C , но максимальная температура горения достигается при 540°C , что делает реакцию самоподдерживающейся [95]. Такое поведение гидразин

комплексов металлов как горючих твердых веществ, было использовано для приготовления простых и сложных оксидов металлов.

Однако исследование возможности применения в синтезе других видов горючего на этом не прекратился. Как было известно, глицин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) является одной из самых дешевых аминокислот и выступает в качестве комплексообразующего агента для большого количества металлических ионов. Это было ключевым аспектом, почему это вещество и заинтересовало Патила К. и исследователей в начале 1990 годов. Молекула глицина имеет карбоксильную группу, расположенную на одном конце углеродной цепи и аминогруппу на другом. Обе группы могут участвовать в комплексообразовании ионов металлов. Щелочные и щелочноземельные катионы наиболее эффективны в комплексе с карбоксильными группами, в то время как многие переходные металлы образуют между собой комплекс более эффективно через аминогруппы. Высокая растворимость ионов металлов в растворе, а также высокая относительная вязкость исходного раствора, имеют тенденцию ингибировать осаждение многокомпонентных смесей.

Аминокислоты становятся биполярными (цвиттер-ионные или амфотерные) когда в водном растворе присутствуют положительные и отрицательные заряды. Этот биполярный характер молекул глицина в растворе может эффективно выступать в качестве комплексообразователя для ионов металла различных размеров, что помогает предотвратить селективное осаждение и поддерживать композиционную однородность среди составляющих исходных реагентов. Поэтому при синтезе горения растворов глицин служит одним из самых незаменимых видов горючего в процессе реакции, окисляясь нитрат-ионами.

Дешпанд К. и соавторы обнаружили, что мочевины (NH_2CONH_2) является тоже привлекательным видом горючего, инициирующим формирование порошков с размерами кристаллитов в субмикронном/наноразмерном диапазоне, и действующим в качестве комплексообразующего агента для ионов металлов, поскольку молекула содержит две аминогруппы, расположенные на разных полюсах своей химической структуры. Дешпанд К. также выявила [96], что химическая активность лиганда- NH_2 способствует более активным реакциям горения между различными видами горючего, исследованными в реакции с нитратом железа.

Янос Р. и другие исследователи [80] также показали, что влияние дополнительного горючего мочевины в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$: β -alanine необычайно важно, так как мочевины вызывает более энергетическую реакцию горения с выделением большего количества тепла (рисунок 1.18). Следовательно, как было показано выше, мочевины позволяет переводить реакцию горения из тлеющего типа (рисунок 1.15) в реакцию,

сопровождающуюся свечением, что позволяет осуществить быстрый процесс кристаллизации необходимой фазы синтезируемого продукта.

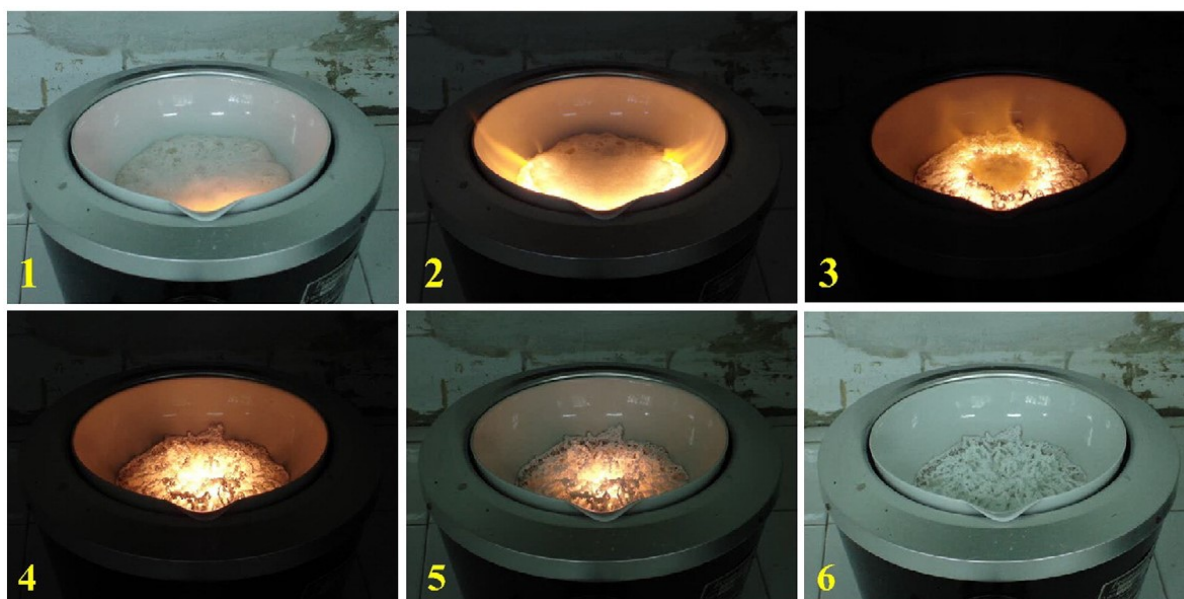


Рисунок 1.18 – Эволюция реакции горения тлеющего типа между компонентами $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, β – аланина и мочевины

Основным выводом можно сделать то, что применение и выбор горючего, по-видимому, является одним из ключевых параметров при приготовлении наноразмерных оксидов и их композитов. В связи с этим можно выделить некоторые основные особенности процесса горения при использовании горючего:

- оксиды и их композиты могут быть получены при низких температурах $< 400^\circ\text{C}$;
- получаемые продукты высоко гомогенные, хорошо закристаллизованные, с высокой удельной площадью поверхности, высокой чистоты (99,99%);
- синтезируемые наночастицы обладают меньшей агломерацией, и могут быть непосредственно использованы в качестве покрытий;

1.3. Применение никеля

Никелевые наночастицы находят потенциальные применения в различных областях науки и техники, включая электронику, магнетизм [97], энергетические технологии [98] и биомедицины [99]. Благодаря своей высокой реакционной способности, простоте эксплуатации и экологически чистым свойствам они используются для катализирования различных органических реакций в биологических системах, включая хемоселективную окислительную связь тиолов [100], восстановление альдегидов и кетонов [101], гидрирование олефинов [102], синтез стилбенов из спирта через олефинирование типа Виттига [103] и α -алкилирование метилкетона [104]. Они также катализируют некоторые

неорганические реакции, такие как разложение аммиака [105]. Одним из их недавних применений является их роль в изготовлении углеродных нанотрубок (УНТ) [106].

Наночастицы никеля находят применение в окружающей среде в области адсорбции опасных красителей и неорганических загрязнителей и, таким образом, играют жизненно важную роль в чистоте окружающей среды [107]. Благодаря их хорошей антибактериальной и противовоспалительной активности они используются в области биомедицины [108]. Они также демонстрируют цитотоксичность в отношении злокачественных клеток, что видно из искажения морфологии этих клеток после их лечения никелевыми наночастицами [99, 109]. В одной из статей была показана повышенная биосовместимость наночастиц Ni, укомплектованных биомолекулами, такими как глюкоза, при использовании в качестве биосенсоров и реактора тепла при гипертермии рака [110].

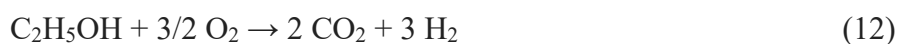
Высокоочищенный и ультрадисперсный порошок Ni в настоящее время используется в качестве активного материала магнитных материалов и внутренних электродов многослойных керамических конденсаторов вместо дорогого палладия. Важнейшим химическим методом является карбонильный процесс, применяемый на уровне отрасли благодаря своей универсальности в получении некоторых мелкодисперсных порошков никеля сферической, кубической и нитевидной формы [111].

Кроме того, электронные свойства материалов Ni привлекают все больший интерес для получения анодов ионно-литиевых батарей, солнечных батарей, анодов для топливных элементов, антиферромагнитных материалов и газовых датчиков [112]. В частности, материалы Ni широко используются в качестве анодных материалов с YSZ электролитами для применения в твердооксидных топливных элементах (SOFC) из-за их высокой проводимости, устойчивости в восстановительной среде, достаточной пористостью для поддержания трех фазовой границы между электролитом, электродом и газовой фазы, которая может выступать в качестве электрохимически активной площадки для электродной реакции, и проявлять хорошие каталитические свойства для производства топливного газа при рабочих температурах 800 – 1000°C [113].

1.3.1. Применение никеля в качестве катализатора паровой конверсии этанола

Топливным элементам требуется водород для производства электроэнергии, что привело к изучению извлечения водорода из различных водородосодержащих ресурсов. Легкие спирты, произведенные из биомассы, такие как метанол, этанол и т. д., являются углеродно-нейтральным источником водорода и доступны в качестве товарных химикатов. Этанол при этом является возобновляемым ресурсом, который можно получить из

биомассы путем ферментации. В начале 2000-х годов были достигнуты некоторые важные успехи в разработке методов производства этанола из кукурузной соломы [114] и других продуктов биомассы [115]. Водород может быть получен из этанола в основном тремя путями реакции: паровая конверсия этанола, парциальное окисление этанола и разложение этанола, как показано на следующих схемах:



Например, обработанный кислотой металлический никелевый катализатор, полученный из никелевой губки (вместо никеля, нанесенного на некоторые носители), обеспечивает 84% селективность по водороду и полную конверсию этанола при температуре выше 650°C при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10/1 [116], что почти эквивалентно значениям достаточно дорогого катализатора $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [117]. Однако самой большой проблемой для катализаторов на основе никеля является их быстрая дезактивация из-за образования углерода (кокса) на поверхности активных центров, а также спекания частиц никеля (рисунок 1.19).

Для повышения стабильности катализатора было разработано несколько стратегий, таких как добавление носителей, модификация носителя или никеля [118]. С учётом этих дополнений в последние годы для реакций паровой конверсии этанола (реакция 11) широко стали использоваться Ni катализаторы, нанесённые на различные оксидные подложки [119-121] в основном из-за их более низкой стоимости по сравнению с благородными металлами. При этом утверждается, что носители, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и ZnO , играют важную роль в химии реакций, активности и стабильности катализатора риформинга углеводородов или оксигенатов [122]. В этом отношении эффекты подложки часто маскируют сопутствующие изменения при контакте металл-носитель, такие как изменение размера кристаллитов активного металла, его восстанавливаемость и изменения электронной структуры [123]. Помимо стабилизации металлов, носитель также может принимать участие в промежуточных стадиях конверсии этанола. Например, подложка часто содержит участки адсорбции реагентов [122]. Более того, некоторые носители вызывают побочные реакции при риформинге этанола. Известно, что кислотные центры Al_2O_3 способствуют дегидратации этанола в этилен, который затем полимеризуется в твердый кокс, что приводит к быстрой дезактивации катализатора. Поэтому крайне важно правильно отрегулировать кислотность и щелочность оксидных носителей, чтобы максимизировать выход водорода и одновременно получить высокую стабильность

катализатора. Соответственно легко регулируя кислотность Al_2O_3 , является наиболее распространенным носителем из-за его высокой механической и термической стабильности в условиях реакции.

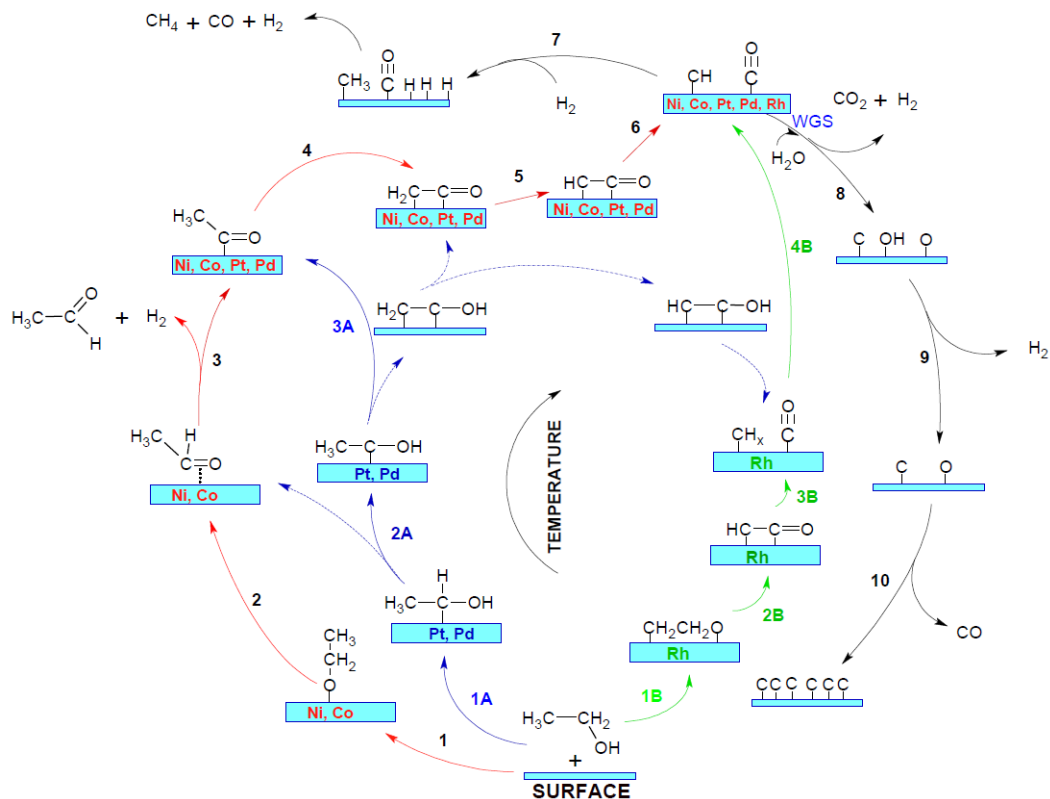


Рисунок 1.19 – Схема путей реакции паровой конверсии этанола в зависимости от температуры для различных металлических поверхностей: красный, синий и зеленый цвета обозначают основные пути для Ni или Co, Pt или Pd и Rh соответственно, а пунктирные линии — второстепенные [118]

Реакция частичного окисления этанола (реакция 12) представляет собой экзотермическую реакцию, пригодную для производства водорода при низкой температуре. Никель в свою очередь является активным катализатором такого рода реакций. Катализатор Ni в присутствии Fe активен при низких температурах, в диапазоне $200 - 300^\circ C$ [124], с конверсией этанола до 86% и максимальной селективностью по водороду 46% при $300^\circ C$ для катализатора с эквимольным соотношением Ni и Fe.

Разложение этанола по реакциям 13 и 14 еще один путь образования водорода из этанола. По этой реакции имеется относительно мало литературы по сравнению с паровым риформингом этанола и парциальным окислением. При этом катализаторами в основном выступают частицы благородных металлов на различных видах подложек.

Для монофункционального катализатора в реакции (рисунок 1.19) участвует только активный металл, но для бифункционального катализатора некоторые механизмы

происходят на носителе или на границе раздела металл-носитель [125]. Следовательно, реагенты могут адсорбироваться как на активном металле, так и на носителе катализатора, например, носитель будет взаимодействовать с этанолом и ускорять его превращение в другие молекулы, что связано с путем реакции, селективностью, стабильностью и распределением продукта реакции.

1.3.2. Применение никеля в качестве СВЧ поглотителей

Интерес к электромагнитным поглотителям в микроволновом диапазоне в последнее время возрос в связи со значительным расширением областей применений, использующих электромагнитные волны в этой полосе частот. Существует множество электронных устройств, работающих на микроволновых частотах, таких как мобильные телефоны, беспроводные локальные сети и радиолокационные системы, и проблема электромагнитных помех значительно обострилась, что требует использования микроволновых поглотителей [126]. Хороший поглотитель должен иметь низкое или незначительное отражение, достаточно большое затухание и хорошие характеристики рассеивания тепла, поскольку поглощенная энергия преобразуется в тепло внутри материала [127]. В стелс-технологии, которая является еще одной важной областью применения микроволнового поглощения, существенное значение имеет полное поглощение электромагнитных волн без какого-либо отражения, поскольку устройство не должно обнаруживаться радиолокационными сигналами.

Комплексная диэлектрическая проницаемость и магнитная проницаемость материала вместе определяют его характеристики поглощения электромагнитных волн, и это подчеркивает важность магнитных диэлектрических материалов. За прошедшие годы были разработаны различные виды магнитных диэлектрических материалов, которые нашли применение в качестве поглотителей микроволн, например, ферриты, феррито-полимерные композиты и композиты, содержащие металлические магнитные частицы [128-130]. По сравнению с ферритами металлические магнитные композиты имеют ряд преимуществ, таких как высокая намагниченность насыщения, возможность настройки магнитной проницаемости путем контроля объемной доли металлических частиц, механическая гибкость основного материала композита. Одним из основных недостатков металлического магнитного композита является падение магнитной проницаемости на более высоких частотах из-за скин-эффекта и потерь на вихревые токи, возникающие в частицах [131]. Однако этот недостаток можно преодолеть, используя частицы размером меньше толщины скин-слоя металла по отношению к рабочей частоте. Толщина скин-слоя железа на гигагерцовых частотах оценивается примерно в 1 мкм, а никеля – в 500 нм [132].

Частицы железа и никеля меньше этих критических пределов размера, диспергированные в подходящих диэлектрических материалах, поэтому являются потенциальными кандидатами в качестве поглотителей микроволн.

В одной из статей Мухаммад Абдул Джамал и соавторы [133] описали исследования сложных диэлектрических и магнитных свойств композитов, полученных путем импрегнирования частиц никеля нанометрового размера в две различные эластомерные матрицы, а именно натуральный каучук и неопреновый каучук. Комплексная диэлектрическая проницаемость и магнитная проницаемость этих композитов оценивались в диапазоне СВЧ-частот от 7 до 12 ГГц и на их основе рассчитывались входной импеданс и потери на отражение. В обоих типах композитов диэлектрические потери увеличиваются с увеличением концентрации наполнителя, и это наблюдение связано с потерей проводимости. Для неопренового каучука наблюдается резонанс, при расчёте входного импеданса и потерь на отражение, который смещается в сторону более высоких частот с увеличением концентрации наночастиц никеля. Из полученных данных ученые делают вывод, что данные композиты пригодны в качестве потенциальных поглотителей микроволн.

1.4. Металлические пены

Металлические пены представляют собой новый, пока еще несовершенно охарактеризованный класс материалов с низкой плотностью и новыми физическими, механическими, тепловыми, электрическими и акустическими свойствами [15]. Они обеспечивают потенциал для легких конструкций, для поглощения энергии, для управления температурой, и некоторые из них, по крайней мере, достаточно дешевые.

На данный момент наиболее коммерчески доступные металлические пены основаны на алюминии или никеле. Однако существуют методы вспенивания магния, свинца, цинка, меди, бронзы, титана, стали и даже золота. Учитывая интенсивность исследований и развитие процессов, ожидается, что диапазон доступных пеноматериалов будет быстро расширяться в течение следующих лет [134].

Пенометаллы обеспечивают значительный прирост производительности в легких, жестких структурах для эффективного поглощения энергии, для управления температурой и акустического контроля, а также других, более специализированных приложений [135]. Материалы такого класса считаются более экологичными, нетоксичными и подлежат вторичной переработке. Они особенно перспективны для проникновения на рынок в применениях, в которых некоторые из этих функций используются одновременно.

1.4.1. Потенциальные применения пенометаллов

Пенометаллы создаются рядом новых технологий обработки, многие из которых еще находятся в стадии разработки [136]. В настоящее время пены не полностью охарактеризованы, а процессы, используемые для их изготовления, контролируются не в совершенстве, что приводит к некоторой изменчивости их свойств [137]. Однако пенометаллы имеют уникальные профильные свойства с привлекательным потенциалом их применения в различных областях [18], таких как:

1. **Легкие конструкции.** Они имеют отличное соотношение жесткости и веса при нагружении на изгиб: значения $E^{1/3}/\rho\psi$ и $\sigma_{y\psi}^{1/2}/\rho\psi$, где E – модуль упругости, ρ – плотность, σ – напряжение, ψ – коэффициент пластичности.
2. **Сэндвич-сердечники.** Металлические пены имеют низкую плотность с хорошей прочностью сдвига и разрыва.
3. **Изоляторы напряжения.** Металлические пены могут деформироваться, частично разрушаясь при контролируемом давлении, но при этом сохранять цельную форму.
4. **Механическое демпфирование.** Демпфирующая способность пенометаллов больше, чем у плотных твердых металлов в 10 раз.
5. **Вибрационный контроль.** Вспененные панели имеют более высокие деформационные частоты колебаний, чем твердый лист той же массы на единицу площади.
6. **Акустическое поглощение.** Ячеистые металлические пены обладают звукопоглощающей способностью.
7. **Управление энергией: компактные и легкие поглотители энергии.** Металлические пены обладают исключительной способностью к поглощению энергии при постоянном давлении.
8. **Поглощение нагрузки при высокой температуре.** Возможность поглощения удара при постоянной нагрузке в сочетании с термической стабильностью выше комнатной температуры.
9. **Замена строительных материалов (мебель, стеновые панели).** Металлические пены имеют некоторые характеристики строительных материалов: легкость и соответствующая жесткость.
10. **Тепловое управление: теплообменники/холодильники.** Пенометаллы с открытыми ячейками имеют большую активную площадь поверхности и высокую проводимость по ячеистой стенке, что обеспечивает исключительную теплопередачу.

11. **Термическое управление: теплозащитные экраны.** Пенометаллы невоспламеняемы; окисление клеточных граней алюминиевых пенометаллов с закрытым типом ячеек придает исключительную устойчивость к прямому пламени.
12. **Расходные заготовки для отливок.** Пенометаллы, сформованные методом литья под давлением в различных сложных формах, используются в качестве расходных заготовок для алюминиевых отливок.
13. **Биосовместимые вставки.** Ячеистая структура биосовместимых металлических пенометаллов, таких как титан, стимулирует рост клеток.
14. **Фильтры.** Пенометаллы с открытыми ячейками и контролируемым размером пор имеют потенциал для высокотемпературной фильтрации газа или жидкости.
15. **Электрическое экранирование.** Хорошая электрическая проводимость, механическая прочность и низкая плотность делают пенометаллы привлекательными для экранирования.
16. **Электроды и катализаторы.** Высокое соотношение поверхности к объему позволяет использовать пенометаллы как компактные электроды или катализаторы с высокой реакционной площадью поверхности.
17. **Плавуемость.** Низкая плотность и хорошая коррозионная стойкость позволяют использовать пенометаллы для флотации.

1.4.2. Производство пенометаллов

Мировой опыт производства показывает, что было разработано девять различных технологических методов для изготовления металлических пенометаллов, пять из которых являются коммерческими. Они делятся на два класса: первые, в которых пена образуется из паровой фазы, вторые, в которых пена электроосаждается из водного раствора, т.е. которые зависят от обработки в жидком или твердом состоянии. Каждый метод может быть использован с небольшим разнообразием металлов для создания пористого материала с ограниченным диапазоном относительных плотностей и размеров ячеек [15]. Некоторые методы позволяют производить вспененные пены с открытым типом ячеек, а другие с закрытым. Продукты отличаются по качеству и цене, которые могут варьироваться от 5 до 10 000 долларов за кг.

Свойства металлических пен и других ячеистых металлических структур зависят от свойств металла, относительной плотности и топологии ячейки (например, открытого или закрытого элемента, размера ячейки и т.д.) [137]. Металлические пены изготавливаются одним из десяти процессов, перечисленных ниже (металлы, вспененные данным процессом, приведены в круглых скобках).

1. Барботаж газа через расплавленные сплавы Al-SiC, Al-Al₂O₃ [138-145] – (Al, Mg, Zn, Ti, Zr).
2. Перемешивание вспенивающего агента (обычно TiH₂) с расплавленным сплавом (обычно с алюминиевым) и контроль давления при охлаждении [146, 147] – (Al).
3. Консолидация металлического порошка (алюминиевые сплавы являются наиболее распространенными) с порошкообразным вспенивающим агентом (TiH₂) и последующим нагреванием до разложения пенообразователя с последующим высвобождением водорода и расширением материала [148-153] – (Ni, Al, Zn, Fe, Pb, Au, Cu-Zn).
4. Изготовление керамической формы из воска или полимерной пены с последующим выгоранием прекурсора и инфильтрацией под давлением из суспензии расплавленного металла или металлического порошка, которая затем спекается [154-158] – (Al, Mg, Ni-Cr, нержавеющая сталь, Cu).
5. Осаждение из паровой фазы или электроосаждение металла на полимерную пену, которая затем сжигается, оставляя края ячеек с полыми внутренностями – (Ni, Ti).
6. Насыщение инертным газом высокого давления в порах методом порошкового изостатического прессования с последующим расширением газа при повышенной температуре – (Ti).
7. Спекание полых сфер, выполненное модифицированным процессом распыления, или из металл-оксидных или гидридных сфер с последующим восстановлением или дегидрированием, или путем осаждения металла на полимерные сферы [159-163] – (Ni, Co, Ni-Cr – сплавы).
8. Совместное прессование металлического порошка с выщелачиваемым порошком или инфильтрация под давлением слоя выщелачиваемых частиц в жидкий металл с последующим выщелачиванием, чтобы образовать скелет из металлической пены – (Al, с солью в качестве выщелачиваемого порошка).
9. Растворение газа (как правило, водорода) в жидком металле под давлением, что позволяет ему просачиваться контролируемым образом во время последующего затвердевания [164, 165] – (Cu, Ni, Al).
10. Методы изготовления различных типов аэрогелей, в том числе неорганических, органических и гибридных, с помощью золь-гель синтеза. Золь-гель синтез обычно состоит из смешивания прекурсоров с последующим гидролизом, поликонденсацией, гелеобразованием, старением и, наконец, сушкой соответствующими методами (сушка при комнатной температуре, сверхкритическая сушка или лиофилизация) [166-168] – (Ag, Zn).

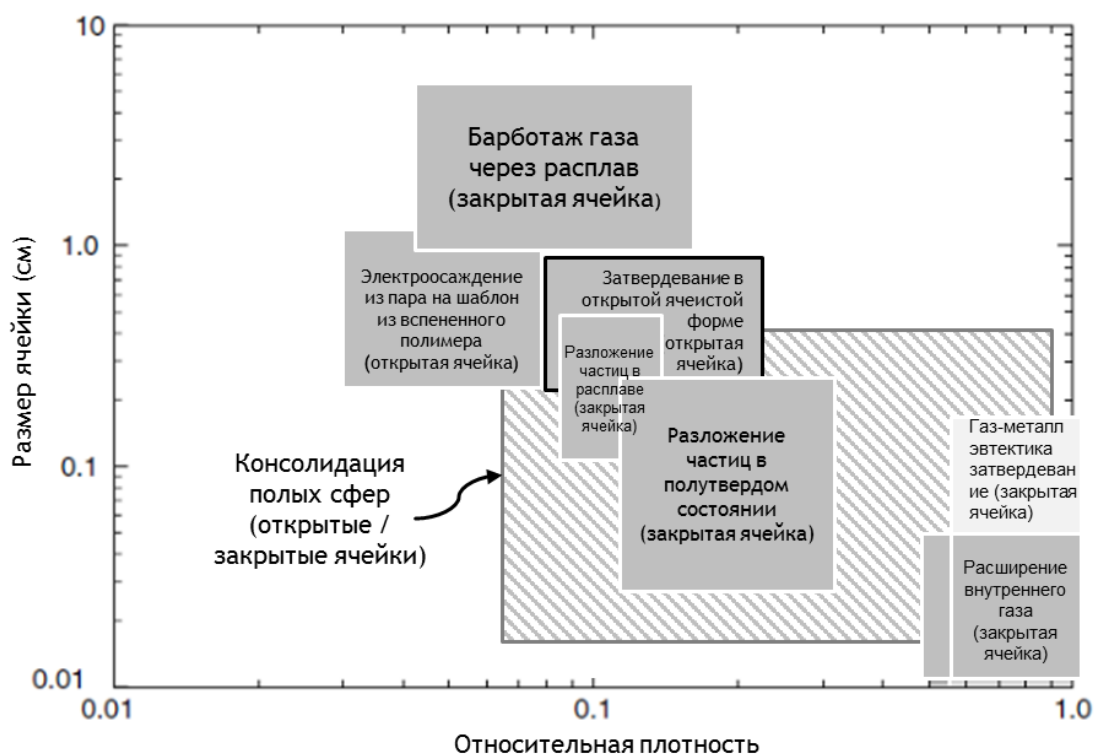


Рисунок 1.20 – Диапазон размеров ячеек и относительной плотности для различных методов производства пенометаллов

Первые пять методов являются коммерческими. Каждый метод может быть использован с небольшим подмножеством металлов для создания пористого материала с ограниченным диапазоном относительных плотностей и размеров ячеек. На рисунке 1.20 приведены диапазоны размеров ячеек, типа ячейки (открытые или закрытые) и относительные плотности, которые могут быть изготовлены с использованием текущих методов.

1.5. Заключение по литературному обзору

На основе литературного обзора установлено, что наибольшее распространение получили жидкофазные методы синтеза нанопорошков никеля, а именно соосаждение, метод микроэмульсий, сольвотермический синтез и золь-гель-синтез. В свою очередь методы, основанные на термическом разложении исходных компонентов солей металлов в классическом режиме или пиролизом аэрозолей, также представлены как перспективные методы получения высококристаллических наноструктурных порошков металлического никеля. Показано, что несмотря на свои преимущества, упомянутые методы синтеза не соответствуют тем принципам, на которых строятся современные производства, а именно малостадийность процессов, масштабируемость, экономичность.

Отдельно рассмотрен метод СГР, являющийся одним из производных классического твердофазного метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который позволяет на основе недорогих компонентов и с очень высокой скоростью синтеза получать большие объёмы высокоомогенизированных порошков необходимого размера и состава. Принимая во внимание динамику использования СГР в рамках развития энергоэффективных технологий, было предложено объединить сильные стороны двух методов синтеза СГР и пиролиза аэрозолей с целью улучшения качества получаемых порошков путём контроля их морфологии и структуры. Помимо оценки методов синтеза порошков на основе никеля в литературном обзоре представлены методы производства высокопористых материалов на его основе, а также области их применения. Обзор представленных технологий показал возможности для расширения спектра применяемых методов, тем самым обозначив создание нового способа с меньшим количеством стадий получения высокопористых материалов на основе полых микросфер никеля.

На основе анализа литературных данных показана перспективность разработки нового энергоэффективного технологического метода и научных основ получения металлических микросферических нанопорошков никеля, прочных высокопористых материалов на его основе и сформулированы цели и задачи исследования в рамках диссертации.

Цель работы состоит в создании научных основ нового метода синтеза наночастиц, основанном на комбинации методов горения растворов и пиролиза аэрозолей, получение этим методом наноструктурированных полых микросфер никеля, их использование для создания высокопористых материалов, исследование их физических и каталитических свойств, для дальнейшего применения в качестве катализаторов, теплоизолирующих и экранирующих электромагнитное высокочастотное излучение материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработка макрокинетической модели синтеза полых микросфер Ni из аэрозольных капель, содержащих раствор нитрата никеля (окислитель) и глицина (горючее), позволяющей оценить характерные времена процесса и предложить механизм формирования полых наноструктурированных микросфер.
2. Экспериментальное исследование закономерностей формирования микросфер в специально разработанном оригинальном трубчатом реакторе с непрерывным потоком инертного газа-носителя аэрозоля. Установление влияния соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы синтеза на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей.

3. Исследование структуры и механизма пиролиза реакционного геля, образованного нитратом никеля и глицином, разработка макрокинетической модели формирования полых микросфер из частиц геля.
4. Исследование *in situ* динамики образования кристаллических фаз продуктов реакции в волне горения с использованием метода динамической рентгенографии.
5. Получение высокопористых металлических материалов путём консолидации микросфер никеля методом искрового плазменного спекания.
6. Исследование каталитических, механических, электропоглощающих, магнитных, теплофизических свойств полученных порошков Ni и высокопористых материалов.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Синтез оксида и металла никеля Ni методом горения растворов

Синтез порошков методом горения растворов СГР проводился нагреванием на керамическом нагревателе химического стакана с раствором реакционной смеси в атмосфере воздуха. Изменение температуры реакционной среды в процессе реакции горения измеряли, используя термопару К-типа (100 мкм; Omega Engineering Inc.). Термопара помещалась в центр химического стакана на финальном этапе выпаривания воды, перед началом реакции горения. Сигнал термопары был записан с помощью многоканальной системы сбора данных (INET-200 controller card, Omega Engineering Inc.) со скоростями от 5 до 60 замеров в секунду.

В качестве прекурсора металла использовался нитрат никеля $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, Alfa Aesar, 98%) в виде водного 1 М раствора, а в качестве горючего использовался 1 М раствор глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Sigma-Aldrich, 99.99%). Соотношения между компонентами реакционной смеси рассчитывали в соответствии с реакцией (1), где ϕ – отношение масс горючего (глицин) и окислителя (нитрат металла). Когда $\phi = 1$, начальная смесь не нуждается в атмосферном кислороде для полного окисления горючего; $\phi > 1$ означает избыток горючего, $\phi < 1$ – его недостаток. В случае синтезов СГР ϕ брали равным 2.

2.2. Синтез оксида и металла никеля Ni методом горения растворов в аэрозоле

Синтез порошков методом горения реакционных аэрозолей СГРА проводился на установке, приведенной на рисунке 2.1. В качестве прекурсора металла использовался нитрат никеля (в виде водных 1 М растворов), а в качестве горючего использовался глицин.

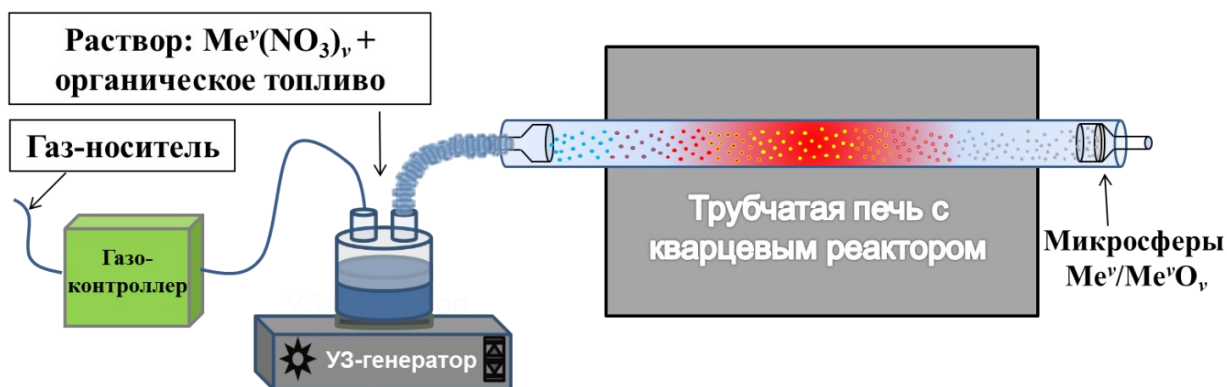


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки

Экспериментальная установка состояла из следующих основных частей:

- 1) Регулятор расхода газа (РРГ-10, «Элточприбор», Россия) с пылевым фильтром и управляющим блоком.
- 2) Ультразвуковой распылитель (ИН-8, «Альбеда», Россия), для генерации водных аэрозолей реакционных смесей. Рабочая частота пьезоизлучателя 2,64 МГц, производительность по аэрозолю 0 – 6 мл/мин, среднее значение масс-медианного аэродинамического диаметра частиц аэрозоля (MMAD) 3.94 мкм.
- 3) Трубчатая лабораторная печь (СУОЛ-0,4.4/12-М2-У4.2) с кварцевым реактором. Температура в печи контролировалась с помощью встроенной термопары. Длина рабочей части реактора 700 мм, длина изотермической области 500 мм, внутренний диаметр 45 мм. Максимальная рабочая температура составляет $T_{\max} = 1250^{\circ}\text{C}$.
- 4) Фильтр Шотта для улавливания продуктов пиролиза. Размер пор от 1 до 10 мкм.

Ниже приведена таблица параметров синтезов, используемых в данной работе (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Параметры синтезов методом горения растворов в аэрозоле

№	Соль металла	Газ-носитель		Горючее	$T_{\text{синтеза}}, ^{\circ}\text{C}$
		воздух	аргон	глицин	
1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	+	+	+	400 – 1100

Реакционная смесь с общей концентрацией реагентов 0,5 М помещалась в рабочую камеру ингалятора, после распыления аэрозоль водного раствора, поступал в трубчатую печь с потоком газа-носителя со скоростью 1 – 4 л/мин. Время термической обработки аэрозоля реакционной смеси $t_{\text{терм.обр}}$ для газового потока было оценено по формуле:

$$t_{\text{терм.обр.}} = \frac{L \cdot S}{Q} = \frac{70 \text{ см} \cdot (4.5 \text{ см})^2 \cdot \pi}{4 \cdot (1000 - 4000 \text{ см}^3/\text{с}) / 60} \approx 15 - 60 \text{ сек} \quad (15)$$

На выходе из трубчатой печи аэрозоль продуктов реакции улавливался стеклянным фильтром Шотта, подсоединённым к водоструйному насосу.

2.3. Искровое плазменное спекание

Компактные высокопористые материалы получали на установке искрового плазменного спекания ИПС (Spark Plasma Sintering – Labox 650, SinterLand, Япония), внешнее и внутреннее устройство которого представлено на рисунке 2.2. ИПС – это один из способов консолидации порошка в присутствии электрического поля, в котором используется импульсный постоянный ток с высоким значением силы тока для быстрого и равномерного распределения энергии искровой плазмы между частицами.

Спекание с импульсным электрическим током представляет собой метод спекания, использующий одноосное усилие и импульсный прямой электрический ток при низком атмосферном давлении для высокоскоростной консолидации порошка.

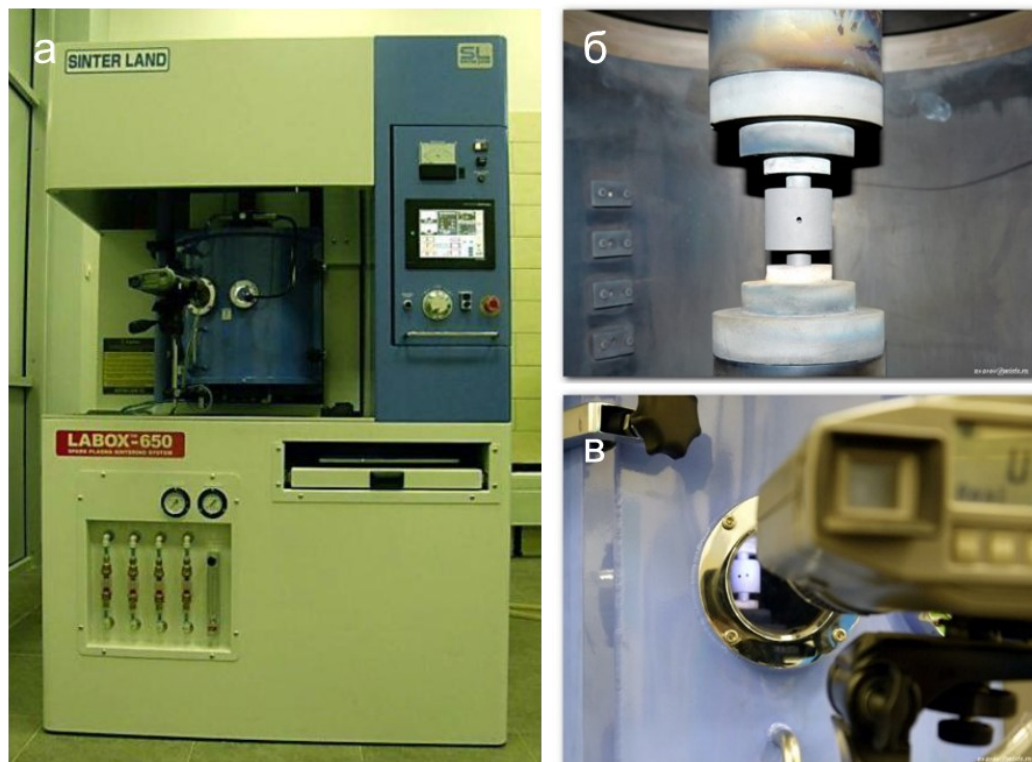


Рисунок 2.2 – Установка искрового плазменного спекания: (а) – внешний вид, (б) - рабочая камера, (в) - пирометр

Схематическое представление рабочей камеры установки ИПС показано на рисунке 2.3. Для проведения ИПС порошок никеля помещали в цилиндрическую графитовую пресс-форму (внутренние диаметры от 6 мм до 15,4 мм), сверху и снизу в которую вставлялись графитовые цилиндрические пуансоны. Образцы спекали как с приложением механической нагрузки на пуансоны, так и при приложении на графитовую матрицу с утопленными пуансонами внутри неё (рисунок 2.4), где 1 – плунжер, 2 – пуансон, 3 – микросферы, 4 – матрица. При этом верхний пуансон создавал давление на поверхность порошка до 0,8 МПа в перерасчёте на массу и сечение пуансона. Образцы разогревались в вакууме, путем пропускания импульсного электрического тока (500 – 2500 А) через пуансоны и спекаемый порошок никеля, с постоянной скоростью нагрева 100°С/мин вплоть до заданной температуры. Образцы, спекаемые без давления, выдерживали при максимальной температуре в течение 15 – 30 мин. Образцы спекаемые с использованием давления, выдерживали при постоянной температуре в течение 5 мин.

Температуру спекания возможно измерять с помощью термопары и пирометра. Термопара используется при низкой температуре (800°С и ниже), а радиационный

пирометр используется при высокой температуре (600°C и выше). В данной работе температура спекания непрерывно контролировалась с помощью термопары (тип R) через отверстие диаметром 2 мм, просверленное в графитовой пресс-форме на глубину 3,5 мм), которое позволяло фиксировать температуру спекания как можно ближе к образцу. Излучательная способность графита принималась равной 0,9 на основе калибровки с помощью двухцветного пирометра. Также непрерывно контролировались приложенное давление, ток, напряжение и смещение образца (усадка). После выключения нагрева консолидированные образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры и извлекались из пресс-формы. Для структурных механических испытаний изготавливались образцы высотой 8 – 15 мм, для измерения температуропроводности – диски диаметром 10 мм и толщиной 2 мм.

При проведении ИПС фиксировались следующие экспериментальные параметры: температура, давление прессования, ток, напряжение, смещение нижнего электрода и его скорость смещения, значения вакуума в рабочей камере.

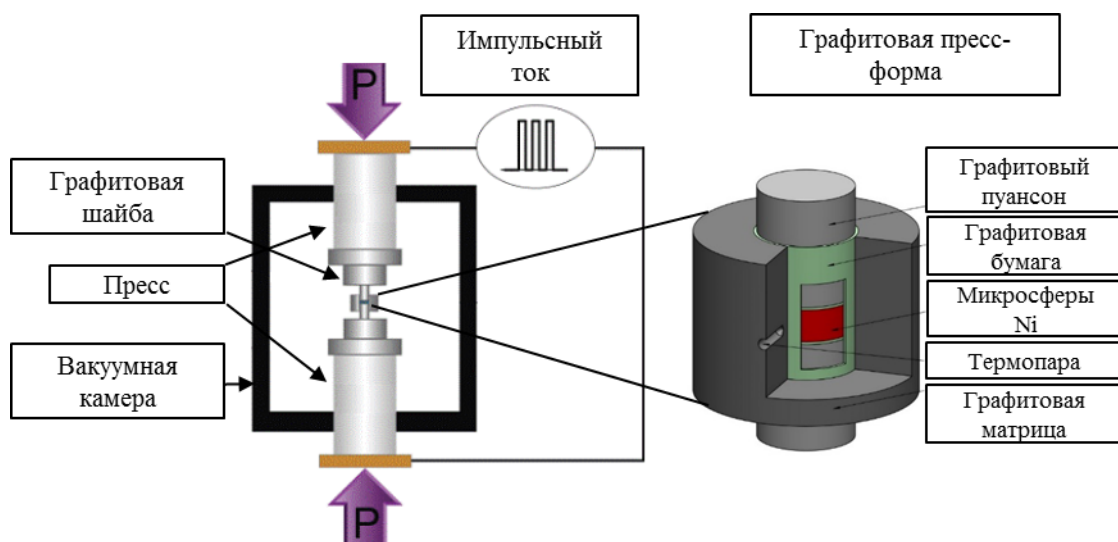


Рисунок 2.3 – Рабочая камера искрового плазменного спекания

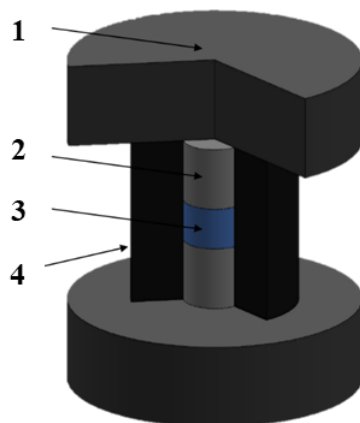


Рисунок 2.4 – Схема спекания порошка в ИПС без приложения давления

2.4. Методы анализа

2.4.1. Рентгенофазовый анализ

Методом рентгеновской дифракции были проведены фазовые и структурные исследования: изучены фазовый состав и размеры областей когерентного рассеивания (ОКР). Необходимые измерения были выполнены на рентгеновском настольном дифрактометре «Дифрей-401» (ЗАО «Научные приборы», Россия) при комнатной температуре на $\text{Cu-K}\alpha$ излучении и на дифрактометре ДРОН-3 при $\text{Cu-K}\alpha$ излучении [169]. При съемке на дифрактометре «Дифрей-401» использовался изогнутый координатно-чувствительный детектор. Рабочие характеристики рентгеновского дифрактометра: мощность трубки – 100 Вт, ускоряющее напряжение – 25 кВ, ток – 4 мА. Для максимальной информативности съемка дифрактограмм образцов велась в диапазоне от 20 до 140 градусов двойного брегговского угла. В дифрактометр устанавливалась кювета, на которую наносился исследуемый порошок. Образцы в виде спечённых таблеток или цилиндров, а также нанокристаллов прикрепляли к металлическому держателю с помощью двухстороннего углеродного скотча.

Для определения величины области когерентного рассеяния (ОКР) использовали формулу Шерера:

$$D_{,nm} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (16)$$

где K – фактор формы частиц (принимался равным 0,94), λ – длина волны рентгеновского излучения (0,154056 нм), β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан), θ – положение дифракционного пика. Величина физического уширения рассчитывалась по формуле:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{(\beta_{hkl}^*)^2 - s^2}, \quad (17)$$

где β_{hkl}^* – ширина пика на полувысоте, s – инструментальное уширение ($0,09 \pm 0,01^\circ 2\theta$).

Для обработки данных рентгенофазового анализа использовались базы данных библиотеки PDF2.

2.4.2. Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру порошков и материалов анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Carl Zeiss Ultra plus (Германия) и 7600F (Jeol Ltd., Япония) в режиме вторичных и обратно-рассеянных электронов. Перед съемкой образцы помещали на двухсторонний углеродный скотч.

2.4.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Тонкая структура микросфер изучалась на просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 80-300 (USA) на базе Университета Нотр-Дам (США) в двух режимах: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) при 300 кВ. Подготовка порошков производилась с помощью сфокусированного ионного пучка на микроскопе FEI Helios 600 Dual-Beam (USA). Измерения эволюции реакционных микросфер производились в просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония), оснащенный нагревательной печью.

2.4.4. Измерение относительной плотности геометрическим методом и методам гидростатического взвешивания

Относительная плотность полученных металлических пористых образцов, представляющих собой простое геометрическое тело (цилиндр), определялась геометрическим методом по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = m \cdot 100 / V \cdot \rho_{Ni}, \quad (18)$$

где $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность полученного образца, %; m – масса образца, г; V – объем образца, см³; ρ_{Ni} – плотность никеля (8,902 г/см³).

Для подтверждения расчетов плотность ($\rho_{\text{ВММ}}$) компактных высокопористых металлических материалов (цилиндр или диск) на основе микросфер определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Precisa ES 220A (Precisa, Швейцария) с погрешностью измерений $\pm 0,0001$ г. Измерения проводили в соответствии с ГОСТ 20018-74 [170] с использованием не менее десяти измерений на воздухе и в дистиллированной воде. В качестве поверхностного слоя, закрывающего открытую пористость, выступал вазелин. Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{ВММ}} = m \cdot \rho_{\text{В}} \cdot \rho_{\text{П}} / (m_1 - m_2) \rho_{\text{П}} \cdot m_{\text{Ваз}} \cdot \rho_{\text{П}}, \quad (19)$$

где $\rho_{\text{ВММ}}$ – плотность образца, г/см³; $\rho_{\text{В}} = 0,99978$ г/см³ – плотность воды; $\rho_{\text{П}} = 0,87$ г/см³ – плотность вазелинового слоя; $m_{\text{ВПП}}$ – масса образца на воздухе, г; m_1 – масса образца с вазелином на воздухе, г; m_2 – масса образца с вазелином в воде, г; $m_{\text{Ваз}}$ – масса вазелина ($m_1 - m_{\text{ВПП}}$), г.

2.4.5. Динамический рентгенофазовый анализ

Для *in situ* наблюдений за процессом горения, а также исследования динамики фазообразования в реакционном фронте волны горения использовали метод динамического рентгенофазового анализа (ДРФА). Данный метод является мощным инструментом для изучения механизма фазообразования, который позволяет во время распространения

реакционной волны проводить регистрацию изменений фазового состава образца, что особенно важно для контроля свойств материалов, получаемых в уникальных условиях волны горения [171]. Обычно ДРФА широко используется для исследования вышеописанных процессов в других реакционных системах, которые включают в себя реакционные смеси различных порошков. В данной работе метод впервые применен для изучения динамики фазообразования во время горения реакционных гелей.

Общая схема экспериментальной установки для исследований изображена на рисунке 2.5.

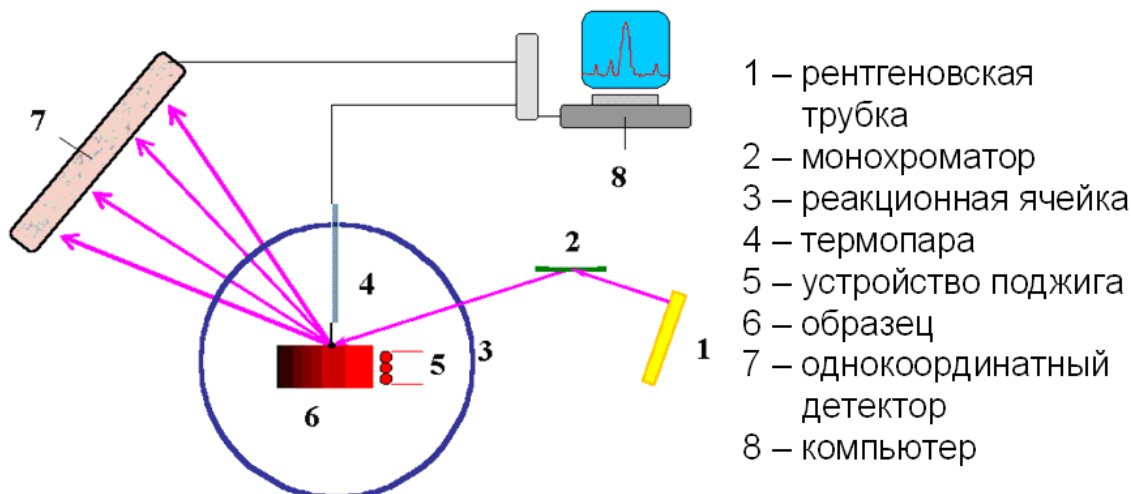


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение установки динамической рентгенографии [171]

Образец (6) помещали в камеру (3), оборудованную инициирующим источником тепла (5), термопарой (4) для измерения температуры горения и скорости распространения волны. В качестве рентгеновского источника использовали стандартную трубку BSV-37 с медным анодом (1). Монохроматор (2) из пиролитического графита прикреплен к оболочке трубки. Дифракционные лучи, исходящие от образца, регистрировали в горизонтальной плоскости при помощи однокоординатного позиционно-чувствительного детектора (7), который мог получать данные в широком диапазоне (2θ до $30^\circ - 80^\circ$) дифракционного спектра с временным разрешением 10 съемок в секунду. Работу детектора, синхронизацию измерений и обработку данных контролировали при помощи компьютера (8). В качестве источника тепла можно использовать раскалённую спираль, нагревательную печь или твердотельный импульсный лазер [172].

Экспериментальные образцы спрессованного порошка в форме параллелепипеда размерами 3x5x12 мм, помещенные в реакционную камеру, подвергали внешнему локальному прогреву с одного конца образца при помощи вольфрамовой спирали, после

чего инициировалась химическая реакция, которая в виде фронта волны горения распространялась через исследуемый образец.

2.4.6. Измерение удельной поверхности методом БЭТ

Измерения удельной площади поверхности порошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора текстурных характеристик АТХ-06 (Катакон, Новосибирск). В качестве газа-носителя использовали гелий марки А. Перед измерениями образцы массой 30 – 60 мг дегазировали при 200°C в токе сухого гелия (или сухой гелий-азотной газовой смеси) в течение 30 минут. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра, температуру которого поддерживали равной 45.00°C. Перед измерениями проводили анализ стандартного образца с $S_{уд} = 107 \text{ м}^2/\text{г}$. На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по 5 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 от 0.05 по 0.20. Размер частиц оценивали с помощью соотношения $D = 6000/(\rho \cdot S)$, выведенного для сферических частиц.

2.4.7. Гранулометрический анализ

Анализ распределения капель аэрозоля по размерам проводили методом времяпролетной спектрометрии на установке TSI APS 3321 (диапазон измерения 0,5 – 20 мкм). Аэрозоль реакционного раствора соли и органического горючего, образующийся в результате работы ультразвукового генератора, а также после прохождения высокотемпературной зоны трубчатой печи поступал к измерительным приборам через силиконовый шланг.

2.4.8. ИК спектроскопия

Наличие химических связей и функциональных групп на поверхности микросферических порошков были изучены методами колебательной спектроскопии. Измерение ИК спектров порошков было проведено с помощью приставки ATR (полного внутреннего отражения) на вакуумном ИК-Фурье спектрометре «Vertex 70v» (Bruker). Угол съемки составлял 15°, спектральный диапазон анализа 400 – 4500 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1} , диаметр апертуры 6 мм (установленная величина для данного разрешения). Ко всем полученным спектрам была применена функция коррекции базовой линии и сглаживание. В качестве образца фона было использовано зеркало. Количество сканирований составляло 256, что позволило отделить полезный сигнал от шума.

2.4.9. Динамическое светорассеяние

Динамическое светорассеяние измерялось на Zeta-analyzer (NanoZS, Malvern Instruments, UK), оснащённом He-Ne лазером с длиной волны 632,8 нм. Измерения проводились при регистрации рассеяния под углом 90° в 1x1 мм микрокювете.

2.5. Испытания на прочность материалов на основе микросфер никеля

Для всех полученных образцов консолидированных методом искрового плазменного спекания из микросфер никеля проводились испытания на одноосное сжатие при комнатной температуре с использованием универсальной испытательной машины Shimadzu AG-20 AG-X (Shimadzu Corp., Япония), приведённой на рисунке 2.6. Полученные после спекания таблетки в виде цилиндров с плоскими поверхностями использовались напрямую, без предварительной подготовки, для проведения испытаний на сжатие. Значения прочности вычислялись из наклона полученной кривой напряжение-деформация с помощью программы Microsoft Excel 2013.

Измерения нагрева и механических свойств отдельных микросфер никеля производились в просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония), оснащённым держателем Picoindenter Hysitron PI 95 TEM (Bruker, США).



Рисунок 2.6 – Универсальная испытательная машина Shimadzu AG-20 AG-X (Shimadzu Corp., Япония)

2.6. Измерения каталитической активности

Каталитическую активность и селективность образцов в реакции разложения этанола (рисунок 2.7) измеряли в кварцевом реакторе в непрерывном газовом потоке при атмосферном давлении на лабораторной установке на базе Университета Нотр-Дам, США [173]. Порошок микросферического Ni (0,4 г), синтезированный методом СГРА помещали в реактор, нагревали от комнатной температуры до 300°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и восстанавливали водородом в течение 1 ч при скорости потока $50\text{ см}^3/\text{мин}$. После восстановления поток переключали с водорода на азот, чтобы удалить весь оставшийся

водород, а затем реактор охлаждали до комнатной температуры в течение примерно 30 мин. После продувки реактора азот при скорости потока 45 см³/мин затем пропускали через барботер, заполненный этанолом, в результате чего получали поток, содержащий 2,2 см³/мин этанола. Сформированный газовый поток направляли в нагреваемый реактор начиная с комнатной температуры и до 400 °С. Продукты в выходящем из реактора потоке анализировали с помощью двух газовых хроматографов, соединенных параллельно для измерения концентрации выходящих газов. Первый газовый хроматограф (Varian 3300) оснащен колонной HAYESEP Q длиной 3,7 м использовался для разделения и обнаружения диоксида углерода, этанола, воды, метана, этана и ацетальдегида. Второй газовый хроматограф (Varian 920) оснащен колонной 1,8 м с молекулярным сито 0,5 нм и колонной HAYESEP D длиной 5 м, соединенных последовательно для разделения азота, кислорода, водорода и монооксида углерода. Конверсия (X_{EtOH}) и водородная селективность (χ_{H_2}) были рассчитаны по уравнениям ниже:

$$X_{EtOH} = \frac{n_{EtOH \text{ ВХ.}} - n_{EtOH \text{ ВЫХ.}}}{n_{EtOH}} \times 100 \quad (20)$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{v_i n_{EtOH \text{ ВХ.}}} \quad (21)$$

$$\chi_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{3n_{EtOH \text{ ВХ.}}} \quad (22)$$

где n_i – мольная скорость потока, v_i – стехиометрическое отношение коэффициентов между продуктами, содержащими углерод и этанол.

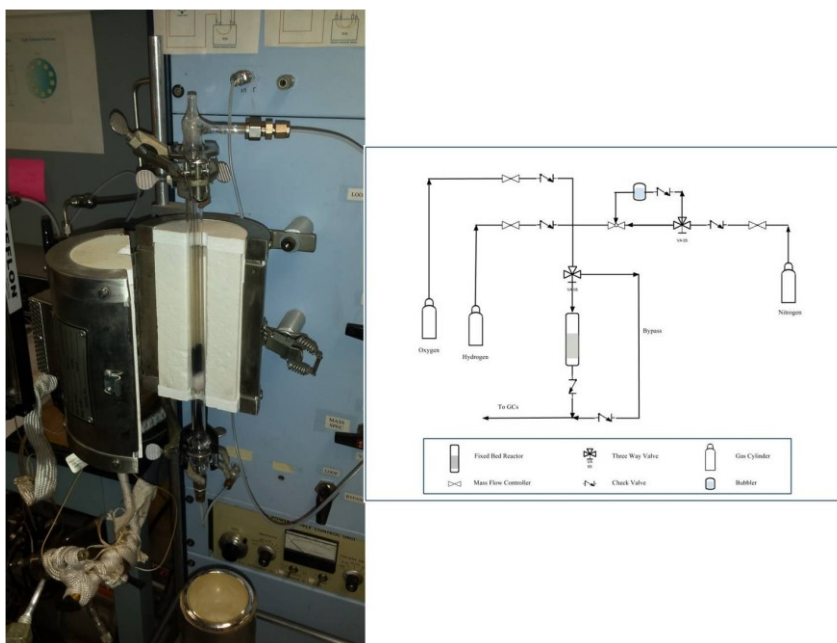


Рисунок 2.7 – Непрерывный проточный кварцевый реактор с неподвижным слоем для измерения каталитической активности

2.7. Измерения СВЧ магнитной проницаемости

Для измерения СВЧ магнитной проницаемости микросферического никеля был использован стандартный метод Николсона – Росса [174] в коаксиальной измерительной ячейке. Измерения диэлектрической и магнитной проницаемостей, изготовленных с использованием коаксиальных ячеек, проводились на основе разборной воздушной линии APC7 и векторного анализатора цепей Agilent N5230A (рисунок 2.8) в диапазоне частот от 0.1 до 20 ГГц. Композитные образцы были изготовлены смешением порошка с размягченным парафином. Затем из полученной смеси формировали коаксиальные шайбы, имеющие внешний диаметр 7 мм, внутренний диаметр 3 мм и толщину 5 мм.

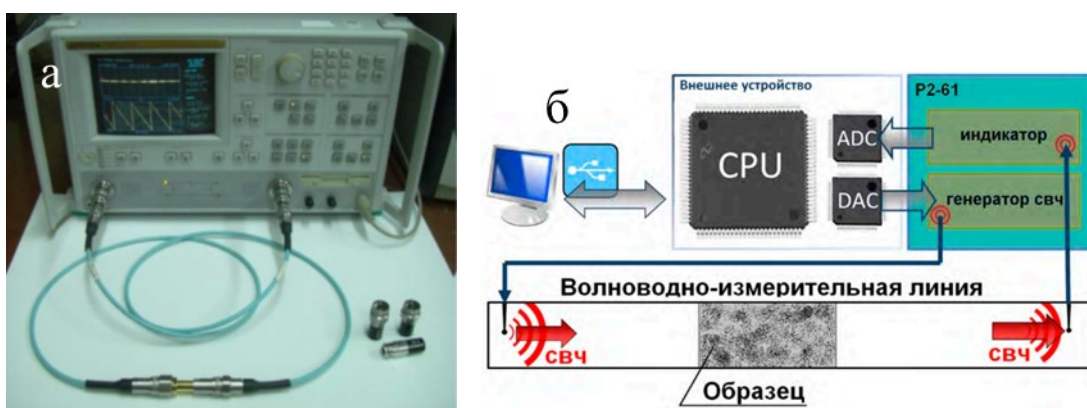


Рисунок 2.8 – Разборная воздушная линия APC7 и векторного анализатора цепей Agilent N5230A: а) общий вид, б) схема проведения измерений

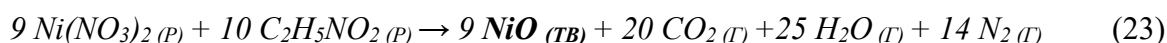
Метод Николсона–Росса позволяет проводить измерения ξ – диэлектрической и μ – магнитной проницаемостей в проходной измерительной ячейке без перестройки измерительного тракта, что снижает как трудоёмкость измерения, так и погрешность, которая может возникнуть из-за изменения параметров тракта при его перестройке. Распространение векторных анализаторов цепей, допускающих одновременное измерение коэффициент отражения и коэффициент пропускания, а также рост коммерческой доступности разборных воздушных коаксиальных линий, идеально подходящих для применения в качестве проходной измерительной ячейки, привели к тому, что метод Николсона–Росса в коаксиальной линии стал общепринятым для измерений СВЧ материальных параметров.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ Ni И NiO МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ И ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

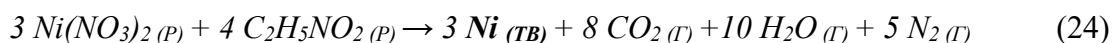
3.1. Синтез горением растворов системы Ni(NO₃)₂-глицин

Реакционная смесь приготавливалась с использованием раствора нитрата никеля с добавлением стехиометрического количества глицина в качестве органического горючего.

Стехиометрическая реакция реакционной смеси нитрата никеля и глицина с образованием оксида никеля может быть представлена следующим образом:



Стехиометрическая реакция реакционной смеси нитрата никеля и глицина с образованием металлического никеля может быть представлена следующим образом:



Температурно - временной профиль для режима горения реакционной смеси нитрата никеля Ni(NO₃)₂ + глицин систем показана на рисунке 3.1.

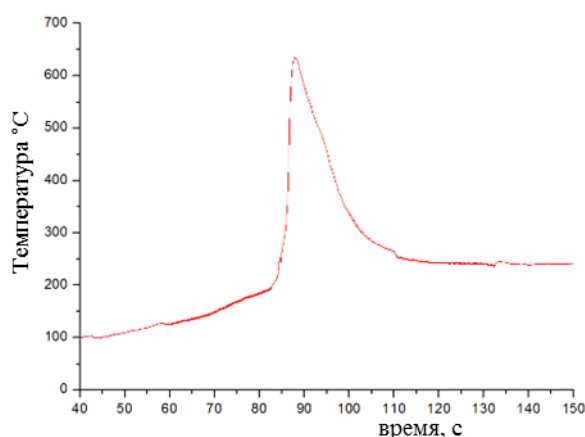


Рисунок 3.1 – Температурно-временной профиль нагревания смеси Ni(NO₃)₂ + глицин в химическом стакане

При нагревании химического стакана с реакционным раствором смеси нитрата никеля Ni(NO₃)₂ + глицин до температуры ~100°C происходит интенсивное испарение воды с образованием вязкой массы. При достижении температуры воспламенения смеси T_{ign} происходит локальное воспламенение смеси и с выделением большого количества газообразных продуктов начинается процесс интенсивного вспенивания содержимого стакана с образованием тёмно-серого продукта. При этом по всему объёму образца распространяется волна горения со скоростью ~ 1 см/с, характеризующаяся очень быстрым

изменением температуры (порядка $dT/dt > 100^\circ\text{C}/\text{c}$) во фронте волны. На приведенном графике видно, что максимальная температура реакции достигает $T_{\text{max}} \sim 634^\circ\text{C}$.

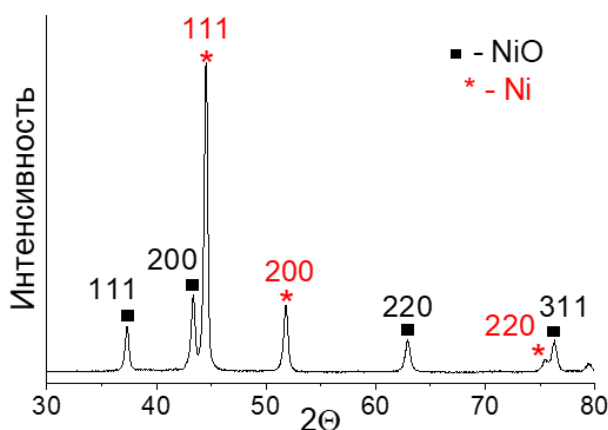


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин

Рентгенофазовый анализ продукта (рисунок 3.2) показал, что синтезированный порошок из смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при соотношении $\varphi = 2$ состоит из хорошо закристаллизованных фаз NiO и металлического Ni. Рассчитанный размер ОКР для обнаруженных фаз составляет 22 ± 4 и 10 ± 2 нм соответственно. Образование высокотемпературной фазы оксида никеля происходит в следствии разогрева реакционной смеси до высокой температуры в волне горения и воздействию сильноокислительной среды воздуха вокруг.

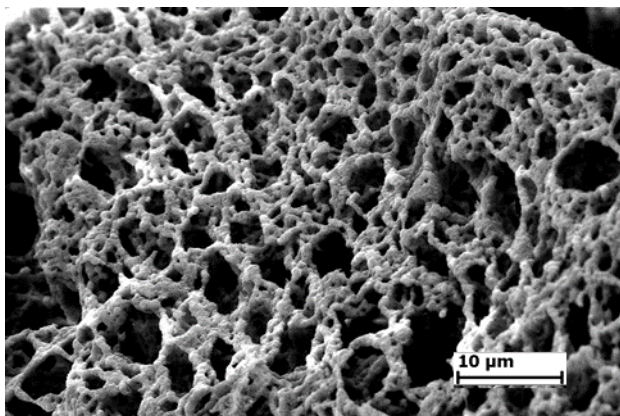


Рисунок 3.3 – Микрофотография фаз NiO + Ni, полученных сгоранием реакционной смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин

Смесь фаз оксида никеля и металлического никеля представляет собой каркасную пористую структуру (рисунок 3.3). Причиной образования фазы металлического никеля служит восстановительная среда, образующаяся в волне горения в результате разложения глицина. Высокая температура разогрева смеси и образование металлического никеля,

способствующее спеканию поверхности, объясняет низкую удельную площадь поверхности для порошка, равную $4 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Синтезированный нанопорошок никеля методом СГР при исследовании различных физико-химических свойств порошков использовался в качестве образца сравнения с микросферическими порошками никеля, полученных методом СГРА. Однако необходимо подчеркнуть, что образец сравнения представлял собой фазу нанопорошка никеля синтезированную методом СГР при $\varphi = 1,75$, а не $\varphi = 2$, так как именно при таком показателе (по литературным данным диапазон φ от 1,25 до 1,75) получается чистая фаза металлического никеля без примеси оксида. Синтез при показателе $\varphi = 2$ был проведён для подтверждения наглядности существенных различий между синтезами СГР и СГРА при одинаковых параметрах синтеза в реакционных системах. В следующих разделах будет объяснён выбор соответствующего параметра синтеза при использовании метода СГРА.

Образование фазы оксида никеля подтвердило тот факт, что для метода СГР избыток горючего в виде $\varphi = 2$ является слишком большим. При этом параметре реакционная система уже начинает не гореть, а от избытка горючего температура реакции падает и возникают медленные тлеющие процессы. В связи с этим можно обозначить, что: скорость отведения газообразных продуктов, создающих эффективную восстановительную газообразную оболочку вокруг реакционных центров, падает; восстановительная среда вокруг каждой реакционной частицы становится более разреженной, так как реакционные центры становятся равноудалены друг от друга на расстояние дополнительных молекул глицина; при этом не всё количество горючего вступает в реакцию, в связи с чем происходят макрокинетические затруднения при прохождении процесса горения, тормозящие окисление углерода до CO_2 , что приводит к зауглероживанию поверхности образующихся продуктов. Соответственно этот набор факторов влияет на увеличение скорости проникновения кислорода воздуха в фронт волны горения, что способствует быстрому окислению системы до оксида никеля.

3.2. Синтез горением реакционных аэрозолей

3.2.1. Влияние условий синтеза на диаметр капель аэрозолей и синтезируемых микросфер

Для анализа микросферических частиц, получаемых после синтеза, сначала было проведено исследование влияния вязкости реакционного раствора относительно воды на диаметр микросфер. По данным, приведённым на рисунке 3.4, можно заметить, что замена воды на реакционный раствор разной концентрации, состоящий из нитрата никеля и

глицина, смещает средний диаметр генерируемого аэрозоля с 3,3 мкм до 2 мкм. Данный эффект объясняется увеличением вязкости жидкости, который не позволяет крупным каплям за счёт сил поверхностного натяжения отрываться от поверхности жидкости при воздействии ультразвуковых колебаний.

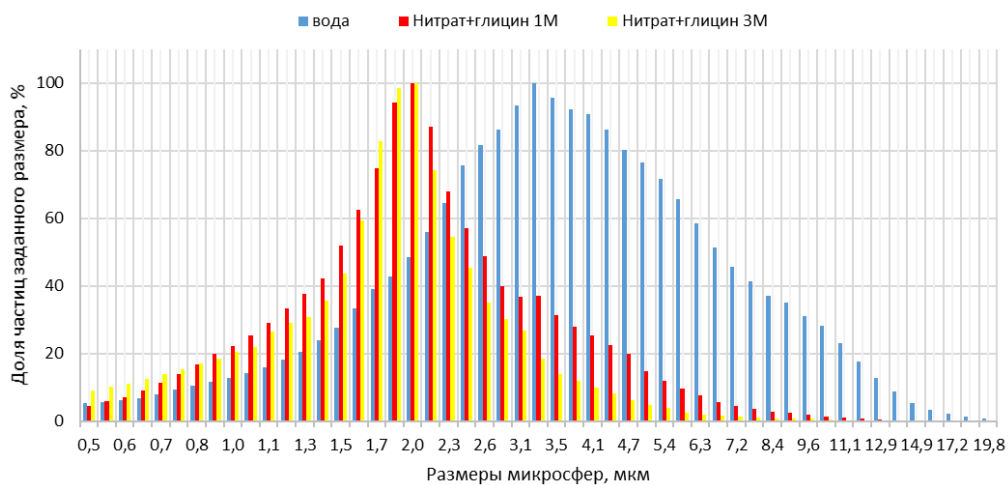


Рисунок 3.4 – Гистограмма распределения капель аэрозоля воды, реакционной смеси концентрацией 1 М и 3М, распыляемыми ультразвуковым генератором

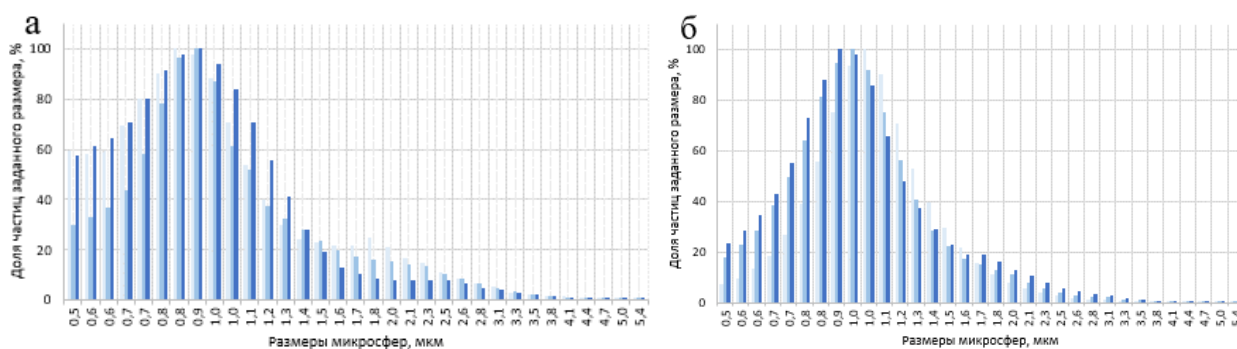


Рисунок 3.5 – Гистограмма распределения микросфер оксида никеля NiO и металлического никеля Ni, собранных после прохождения высокотемпературной зоны трубчатой печи синтезируемые в атмосфере: а) воздуха, б) аргона

Исследование эволюции микросфер до начала и после синтеза (рисунок 3.5) представляют собой распределение Гаусса со смещением левого плеча в сторону меньшего размера микросфер. Средний диаметр микросфер после прохождения высокотемпературной зоны трубчатой печи, синтезируемых в атмосфере воздуха, представлен фазой оксида никеля и равен 0,89 мкм. В атмосфере аргона синтезируемые микросферы представляют собой фазу металлического никеля, а средний диаметр микросфер равен 0,96 мкм. Исследования влияния скорости потока газа-носителя на диаметр микросфер не выявил сдвигов максимума в больший или меньший диапазоны размеров микросфер.

Несмотря на то, что в литературе имеются механизмы разрушения свободной поверхности для низкочастотного распыления, вызванного колебаниями порядка 1 кГц, основанного на параметрическом возбуждении волн Фарадея М. [175], нет никаких оснований полагать, что эти механизмы применимы к процессу распыления поверхностных акустических волн порядка мегагерцового диапазона описанных в данной работе. В нескольких доступных исследованиях по поверхностным акустическим волнам и высокочастотным исследованиям объемного ультразвукового распыления на частоте > 1 МГц просто используется модификация уравнения Кельвина В. [176] для длины волны λ капиллярных волн, вызванных периодическим вертикальным воздействием:

$$\lambda \sim \left(\frac{2\pi\sigma}{\rho f_c^2} \right)^{1/3}, \quad (25)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения;

ρ – плотность жидкости;

f_c – частота капиллярных волн свободной поверхности.

Частоту капиллярной волны f_c экспериментально определить нелегко, и типичный подход заключается в определении того, как частота капиллярной волны связана с частотой внешнего возбуждения f . Традиционно, возбуждение было поршнеобразным в фазе по ширине жидкости и перпендикулярно свободной поверхности способом, аналогичным тому, который использовался для исследования поверхностных неустойчивостей Рэля-Тейлора Г. [177]. Используя эту схему, многие исследователи долгие годы изучали образование волн, которые доминируют над движением поверхности на субгармонической частоте, и основываясь на достаточных данных из экспериментов, тесно связанных с теориями, в основном Рэля Л. (1883) [178], предположили, что $f_c \approx f/2$ при определении капиллярной длины волны:

$$\lambda = k \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (26)$$

Единственная разница между уравнениями 25 и 26 это неявное предположение, что частота капиллярных волн на свободной поверхности капли жидкости составляет половину частоты возбуждения, т. е. $f_c \approx f/2$, но при этом в литературе был задан новый эмпирический коэффициент k . Эмпирический коэффициент не был до сих пор теоретически обоснован, но помог последующим исследователям [179, 180, 181] найти разумную корреляцию между длиной волны в модифицированном уравнении Кельвина и диаметром распыленной капли аэрозоля. В своих работах исследователи приводили разные значения коэффициента, которые варьируются от исследования к исследованию – от 1 до 3,8 по Куросаве М. [180], 0,34 по Ланге Р. [179], и $1/\pi$ Барерас Ф. [181] и другие. Однако существует общее признание

того, что средний размер каплей пропорционален наиболее вероятной поверхности длины волны:

$$D = \alpha \lambda, \quad (27)$$

где α – константа.

Анализируя труды исследователей, можно заключить следующее, что многие склоняются к заключению, что всё-таки константа α приблизительно равная 0,34, предсказанная по теории Ланга, наиболее подходит для лучшей оценки диаметра каплей аэрозоля. Следовательно, средний диаметр образующихся каплей аэрозоля D может быть оценен по следующей формуле:

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3}, \quad (28)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, Дж/м²;

ρ – плотность раствора кг/м³;

f – частота работы ультразвукового генератора, Гц;

D – диаметр формирующейся капли аэрозоля, м.

Для подтверждения экспериментальных данных необходимо провести теоретический расчет по формуле (28). Используя параметры эксперимента для воды: $\sigma = 0,0728$ Дж/м², $\rho = 1000$ кг/м³, $f = 2640000$ Гц, расчетное значение ультразвукового диспергированного диаметра каплей аэрозоля составляет $D = 2,17$ мкм. Используя это значение 2,17 мкм для размера капли, можно вычислить ожидаемое значение среднего диаметра микросфер окончательно полученного порошка Ni. В зависимости от начальной концентрации раствора Ni(NO₃)₂, предполагая, что каждая капля превращается в микросферу, и, что во время распыления не происходит коалесценции, конечный диаметр частиц может быть рассчитан по формуле:

$$D_{Ni} = D \left(C_{Ni(NO_3)_2} \frac{\rho_{Ni(NO_3)_2} \times M_{Ni}}{\rho_{Ni} \times M_{Ni(NO_3)_2}} \right)^{1/3}, \quad (29)$$

где D_{Ni} – средний диаметр микросфер никеля, D – средний диаметр капли аэрозоля, $C_{Ni(NO_3)_2}$ – концентрация водного раствора Ni(NO₃)₂, а ρ_{Ni} и $\rho_{Ni(NO_3)_2}$ – плотность никеля и нитрата никеля, а M_{Ni} и $M_{Ni(NO_3)_2}$ – молярная масса никеля и нитрата никеля.

Используя параметры проведенных экспериментов: $D = 2,17$ мкм, $C_{Ni(NO_3)_2} = 0,5$ моль/л, $M_{Ni(NO_3)_2} = 182,7$ г/моль, $M_{Ni} = 58,7$ г/моль, $\rho_{Ni} = 8,902$ г/см³, $\rho_{Ni(NO_3)_2} = 2,05$ г/см³, расчетный средний диаметр частиц никеля составляет 505 нм. Экспериментально полученные значения среднего диаметра частиц никеля составляли около 900 нм (см. рисунок 3.5). Различия могут быть связаны с приблизительными значениями, используемыми для поверхностного натяжения и плотности водного раствора,

микропористостью микросфер, а также за счет слияния аэрозольных капель при движении частиц в потоке газа-носителя (эффекты турбулентности).

Из полученных данных можно сделать вывод, что за время пролёта капле аэрозоля, состоящих из реакционного раствора, происходит испарение несвязанной воды с поверхности капле, а также удаление связанной воды в ходе экзотермической реакции при прохождении капле высокотемпературного диапазона трубчатой печи. Наблюдается уменьшение диаметра синтезируемых микросфер в 2 раза от изначального размера капле аэрозоля реакционного раствора, генерируемых ультразвуковым ингалятором. Разницу между средним диаметром микросфер никеля и оксида никеля можно объяснить по несимметричным плечам гистограммы и совершенно точно можно утверждать, что образование микросфер оксида и металла идёт по разным механизмам.

3.2.2. Распределение температуры по длине трубчатого реактора

Температура в различных зонах трубчатого реактора лабораторной печи измерялась термопарой К-типа диаметром 100 мкм в защитной кварцевой трубке в трёх точках: нижней, средней и верхней (рисунок 3.6, а) с 2 минутной выдержкой термопары в каждой точке.

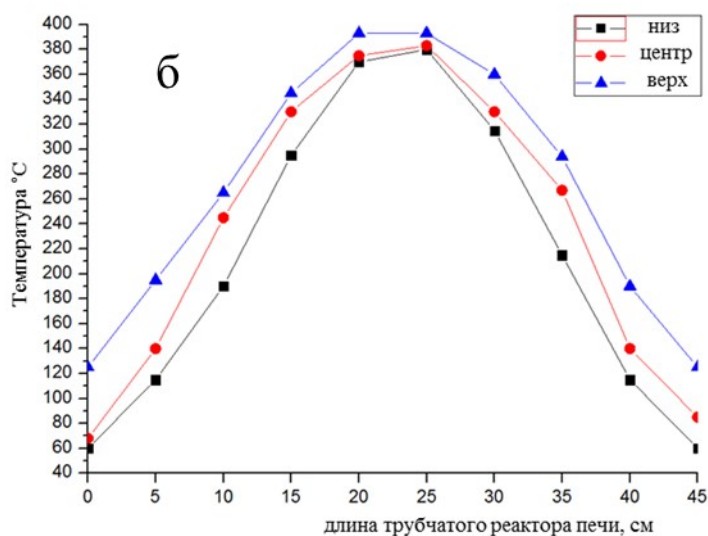
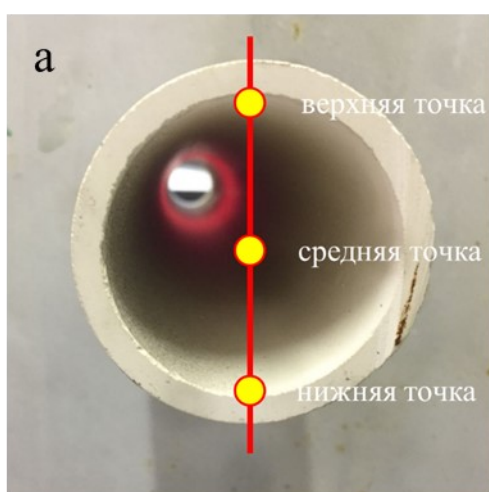


Рисунок 3.6 – Распределение температуры по всей длине реакционной зоны трубчатой печи, измеренной вдоль диаметра керамической трубы (а) в нижней, средней, и верхней точке – в стационарном состоянии (б), т.е. без потока газа-носителя

На рисунке 3.6, б изображено распределение температуры внутри керамического реактора трубчатой печи, разогретого до 400°C. Измерения проводили по диаметру керамической трубы в нижней, средней и верхней точке, в стационарном состоянии печи без движения потока газа-носителя по всей длине реакционной зоны трубчатой печи. Распределение температуры вдоль длины реактора представляет собой симметричную

параболу с равноудалённым от краёв максимумом в средней части, выраженной эффективной зоной прогрева реактора, равной ~ 15 см. Также можно утверждать, что распределение температуры при каждом измерении в трёх точках по всей длине трубчатого реактора соответствует контролируемому и воспроизводимому температурному градиенту в соответствии с техническими характеристиками трубчатой печи. При этом необходимо отметить, что показатели температуры, измеренные в средней точке при стационарном состоянии, находятся между верхними и нижними точками.

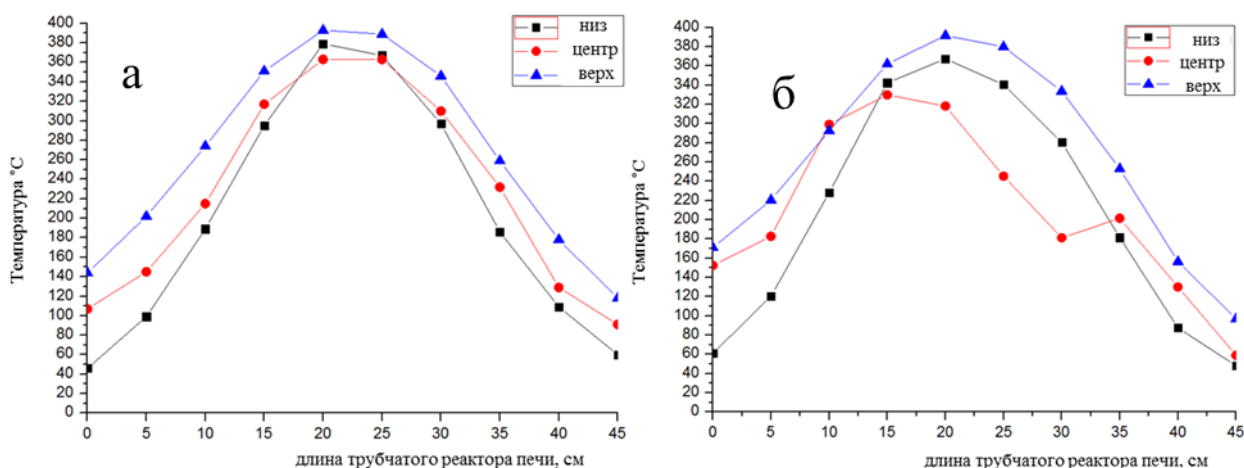


Рисунок 3.7 – Распределение температуры по всей длине реакционной зоны трубчатой печи, измеренной по диаметру керамической трубы в нижней, средней, и верхней точке – с потоком газа-носителя а) 1 л/мин, б) 4 л/мин

Далее было проведено аналогичное исследование по измерению температуры в разогретом трубчатом реакторе до 400°C с движением потока газа-носителя со скоростью 1 л/мин справа налево (рисунок 3.7, а). Можно наблюдать, что при слабом потоке газа-носителя скоростью 1 л/мин происходит несколько изменений:

- 1) Температура во всех точках на входе газового потока в трубчатый реактор с правой стороны параболического распределения температуры падает на несколько градусов за счёт входа газа-носителя комнатной температуры, вызывающего охлаждение;
- 2) Эффективная зона прогрева остаётся также равноудалённо от краёв трубчатого реактора, однако наблюдается небольшое понижение температуры в средней точке на $10 - 15^{\circ}\text{C}$ в связи с медленным прогревом движущейся воздушной массы газа-носителя комнатной температуры по длине реактора, что соответственно вызывает искажение стационарного температурного профиля;
- 3) Температура на левом краю трубчатого реактора, где выходит поток газа-носителя увеличилась для верхней и средней точки на 20 и 40°C в связи со смещением при движении разогретой воздушной массы от центра к краю трубы, способствующей её прогреванию.

Если увеличить поток газа-носителя до 4 л/мин (рисунок 3.7, б), то можно наблюдать значительное падение температуры эффективной зоны прогрева трубчатого реактора на 60°C с сохранением её длины относительно стационарного состояния, но с объективным смещением этой зоны в левый край реактора, вызванного движением прогреваемой воздушной массы газа-носителя. Соответственно в связи с большой скоростью потока измерение температуры правого и левого края трубчатого реактора показывает меньшие и большие значения относительно стационарного состояния печи или продува газа-носителя со скоростью 1 л/мин.

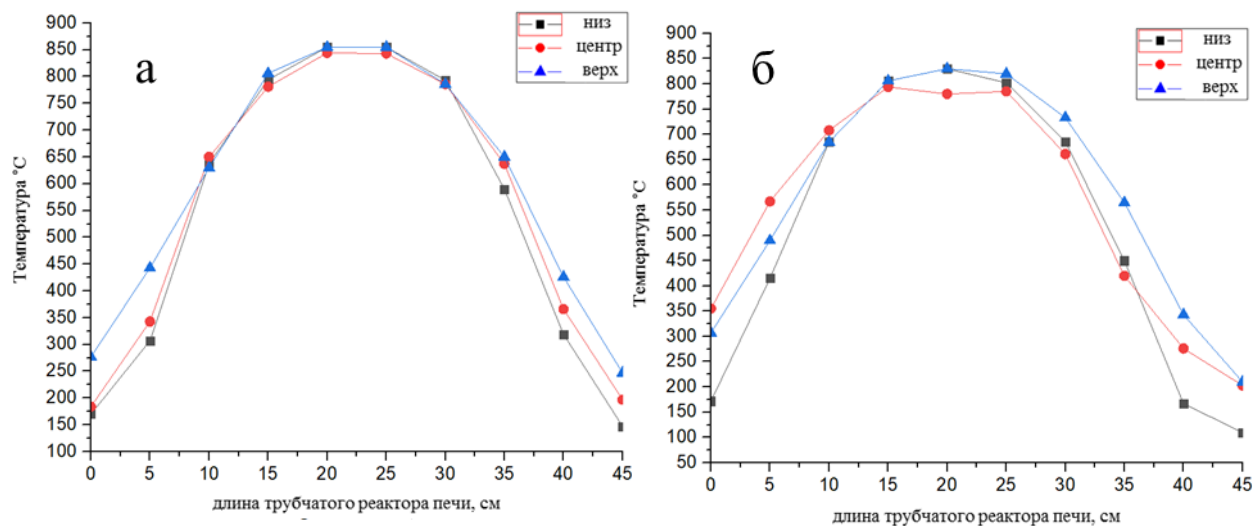


Рисунок 3.8 – Распределение температуры по всей длине реакционной зоны трубчатой печи, измеренной по диаметру керамической трубы в нижней, средней, и верхней точке – а) без потока, б) с потоком газа-носителя 4 л/мин

Увеличение температуры трубчатой печи до 900°C (рисунок 3.8, а, б) с приводит к аналогичным изменениям при высоком потоке газа-носителя при скорости 4 л/мин. При входе газа-носителя (справа налево) комнатной температуры происходит падение температуры до момента достижения высокотемпературной зоны печи. В этой высокотемпературной зоне происходит занижение показателей потока (центральные точки) относительно более разогретых стенок трубчатого реактора (верхняя и нижняя точки). При этом движение потока в целом занижает температуру в высокотемпературной зоне до 830°C, относительно стационарного состояния, где достигается максимальная температура 855°C. На выходе из трубчатого реактора температура потока превышает показатели температуры его стенок, что свидетельствует о более медленном остывании разогретого газа-носителя. Разница температуры входящего и выходящего потока газа-носителя составляет более 100°C.

3.3. Синтез порошков методом горения реакционных аэрозолей в системе Ni(NO₃)₂-глицин

Как было показано в предыдущих разделах, продуктами реакции горения растворов являются преимущественно микронные агрегаты наночастиц. Такая макроскопическая структура полученных материалов негативно сказывается на их функциональных свойствах в силу затрудненного доступа к внутренней поверхности пор в объеме агрегатов. Для решения этой проблемы и создания материала с управляемой морфологией в данной работе предложено комбинировать методы горения растворов и пиролиза аэрозолей.

Метод пиролиза аэрозолей характеризуется предсказуемой морфологией и размером получающихся порошков, которые определяются механизмом реакции внутри капель и дисперсностью используемого в методе аэрозоля. В общем случае, при использовании ультразвуковых распылителей с рабочей частотой пьезоизлучателя 2,64 МГц размер капель составляет порядка 0,5 – 5 мкм. В случае пиролиза разбавленных растворов и отсутствия химических реакций, сопряженных с интенсивным газовыделением, в результате синтеза образуются микросферы диаметром порядка 0,2 – 3 мкм. Интенсивное газовыделение в процессе реагирования высохших капель при этом может приводить к образованию разорванных или деформированных микросфер.

3.3.1. Синтез в атмосфере воздуха

В данном разделе основная идея при проведении синтезов методом СГРА в аналогичных условиях с СГР ($\varphi = 1,5$ и атмосфера воздуха) заключалась в потенциальной возможности попробовать синтезировать в сильноокислительной атмосфере воздуха металлический никель в виде микросфер, без соответствующей примеси оксида, путем вариации всех параметров синтеза.

3.3.1.1. Изучение влияния концентрации нитрата никеля и глицина в реакционном растворе

Для синтезов использовалась реакционная смесь, аналогичная описанной в разделе 3.1. Концентрация исходных реагентов использовалась как варьируемый параметр, а температура трубчатой печи, атмосфера и скорость газа-носителя выступали как фиксированный параметр (таблица 3.1).

Рентгенофазовый анализ продуктов (рисунок 3.9) полученных с использованием различной концентрации исходного реакционного раствора показал, что синтезированный порошок из смеси Ni(NO₃)₂ + глицин при соотношении восстановитель/окислитель $\varphi = 1,5$ имеет хорошо закристаллизованную структуру фазу оксида никеля NiO.

Таблица 3.1 – Параметры проводимых синтезов для системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и глицина

№	Варьируемый параметр Концентрация $C_{\text{Ni}^{2+}}$, М	Фиксированные параметры	
		1	2
		1	$\varphi = 1,5$
		2	Газ-носитель – воздух
		3	Расход Газ-носителя $V_{\text{возд}} = 4$ л/мин
		4	$T_{\text{печи}} = 700$ °С
1	0,05		+
2	0,1		+
3	0,5		+
4	1		+
5	3		+

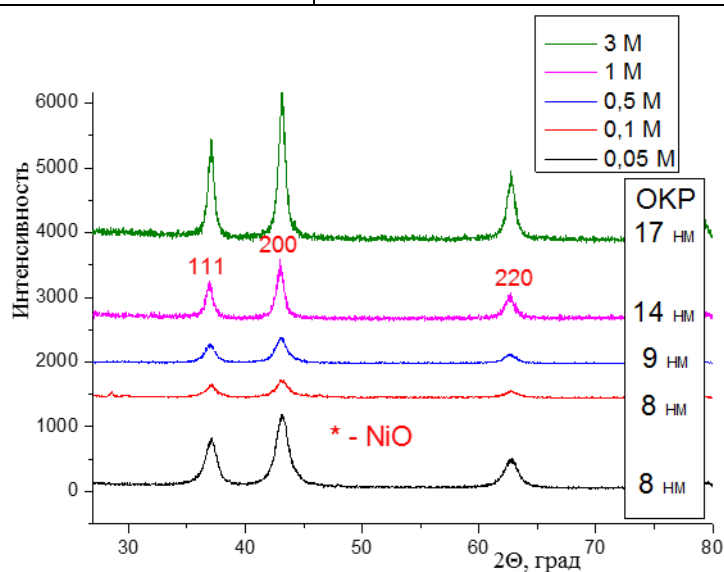


Рисунок 3.9 – Рентгенограммы продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при 700 °С с различной концентрацией исходного реакционного раствора

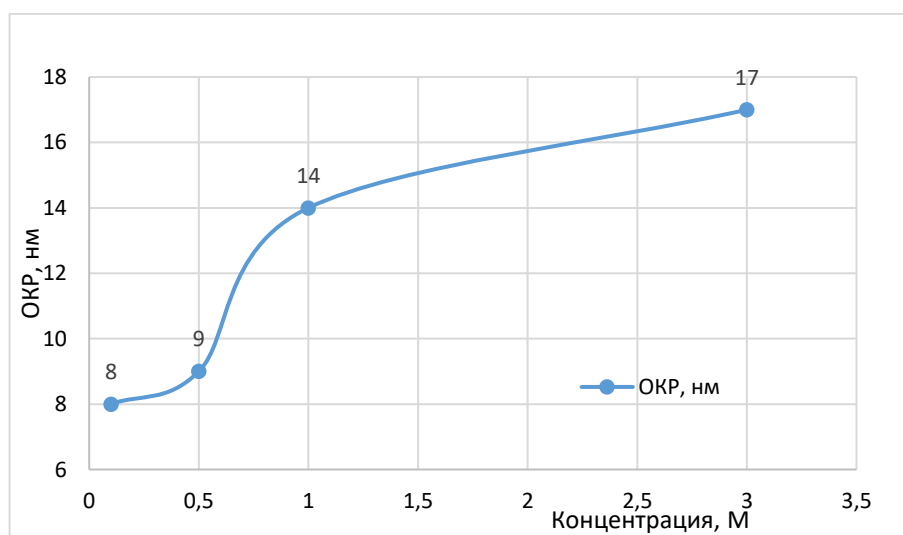


Рисунок 3.10 – График зависимости размеров ОКР кристаллитов продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при 700 °С от исходной концентрации реакционного раствора

Как видно на рисунке 3.10, увеличение концентрации от 0,05 М до 3 М, приводит к увеличению размеров кристаллитов с 8 ± 2 нм до 17 ± 3 нм, рассчитанных по формуле Шерера.

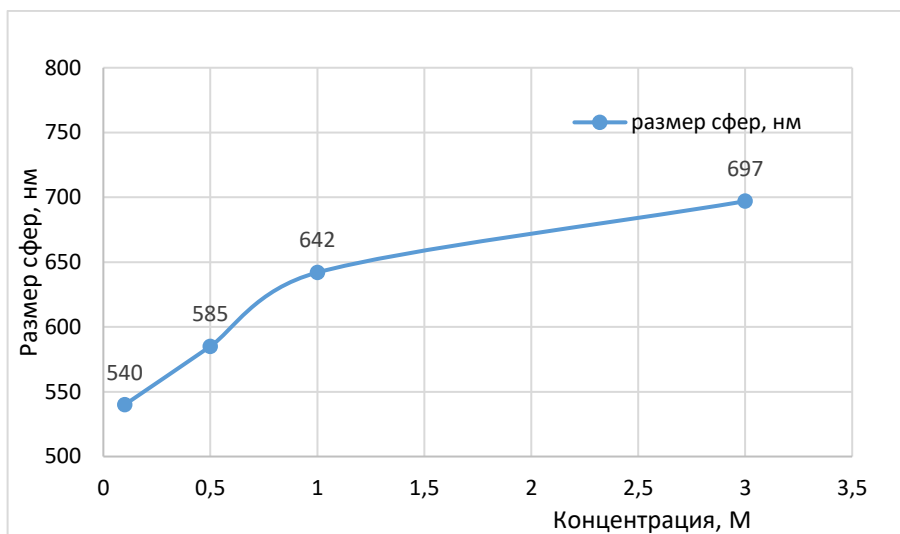


Рисунок 3.11 – График зависимости размера частиц продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при 700°C от исходной концентрации реакционного раствора

Как показано на графике (рисунок 3.11), увеличение концентрации исходного раствора от 0,05 до 3 М способствуют увеличению диаметра микросфер с 540 до 697 нм синтезированного порошка из смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при $\varphi = 1,5$, измеренного методом динамического светорассеяния (ДСР). Данный эффект проявляется из-за испарения поверхностного слоя капель аэрозоля в процессе движения аэрозоля через высокотемпературную зону трубчатой печи и зависит от количества молекул глицина и нитрата никеля в каждой капле. Однако можно утверждать, что на каплях с большей концентрацией реакционного раствора эффект сильного сжатия по диаметру капель проявляется менее выражено, так как молекул веществ реакционной смеси в каждой капле аэрозоля значительно больше. Соответственно в таких каплях процессы испарения воды и охлаждения капли сводятся к минимуму, в связи с чем сохраняется больший размер микросфер и кристаллитов. Размер кристаллитов при этом увеличивается при повышении концентрации реакционной смеси за счёт минимального процесса охлаждения при высвобождении воды по химической реакции в капле аэрозоля. В свою очередь низкоконцентрированные капли имеют большее количество связанной воды. Соответственно при прохождении химической реакции в таких каплях аэрозоля процесс кристаллизации замедляется по скорости из-за повышенных процессов охлаждения, что и приводит к образованию меньших микросфер с меньшим размером кристаллитов в их оболочках.

3.3.1.2. Изучение влияния соотношения горючее/окислитель ϕ на фазовый состав конечного продукта

Для синтезов использовалась реакционная смесь аналогично описанной в разделе 3.1. Соотношение восстановитель/окислитель ϕ использовался как варьируемый параметр, а концентрация исходных реагентов, температура трубчатой печи, атмосфера и скорость газа-носителя выступали как фиксированный параметр (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Параметры проводимых синтезов для системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и глицина

№	Варьируемый параметр ϕ	Фиксированные параметры	
		1	2
		1	$T_{\text{печи}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$
		2	Газ-носитель – воздух
		3	Расход Газ-носителя $V_{\text{возд}} = 4 \text{ л/мин}$
		4	Концентрация $C_{\text{Ni}^{2+}} = 1 \text{ М}$
1	0,5		+
2	1		+
3	1,25		+
4	1,5		+
5	2		+

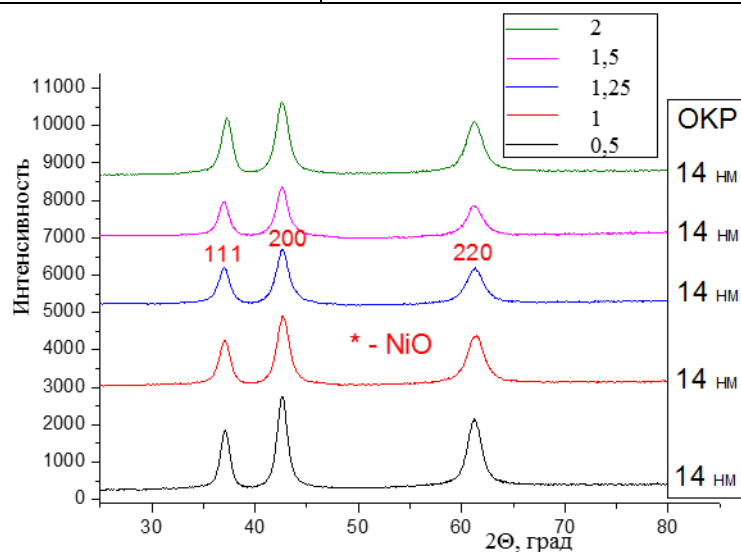


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при различном соотношении восстановитель/окислитель ϕ

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков из смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при увеличении соотношения восстановитель/окислитель ϕ от 0,5 до 2 показал, что увеличение количества восстановителя в реакционной смеси (рисунок 3.12) не влияет на изменение конечной фазы синтезируемого вещества и способствует образованию фазы оксида никеля NiO . Увеличение соотношения восстановитель/окислитель ϕ также не приводит к увеличению размеров кристаллитов и равно $14 \pm 3 \text{ нм}$ для всех синтезируемых

образцов, рассчитанных по формуле Шерера. Это можно объяснить тем, что реакционной системе не хватает энергии для самоактивации даже при увеличении соотношения восстановитель/окислитель в 2 раза от стехиометрического и, следовательно, реакция проходит в обычном режиме разложения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ без изменения размеров кристаллитов.

3.3.1.3. Изучение влияния температуры трубчатой печи на диаметр и фазовый состав полученных микросфер

Для синтезов использовалась реакционная смесь описанная в разделе 3.1. Температура трубчатой печи использовалась как варьируемый параметр, а концентрация исходных реагентов, атмосфера и скорость газа-носителя выступали как фиксированный параметр (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Параметры проводимых синтезов для системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и глицина

№	Варьируемый параметр $T_{\text{печи}}, ^\circ\text{C}$	Фиксированные параметры	
		1	2
		$\varphi = 1,5$	
		Газ-носитель – воздух	
		Расход Газ-носителя $V_{\text{возд}} = 4$ л/мин	
		Концентрация $C_{\text{Ni}^{2+}} = 1$ М	
1	600		+
2	700		+
3	800		+
4	900		+
5	1000		+
6	1100		+

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков из смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при соотношении восстановитель/окислитель $\varphi = 1,5$ показал, что увеличение температуры трубчатой печи от 600 °C до 1100 °C (рисунок 3.13) способствует образованию фазы NiO.

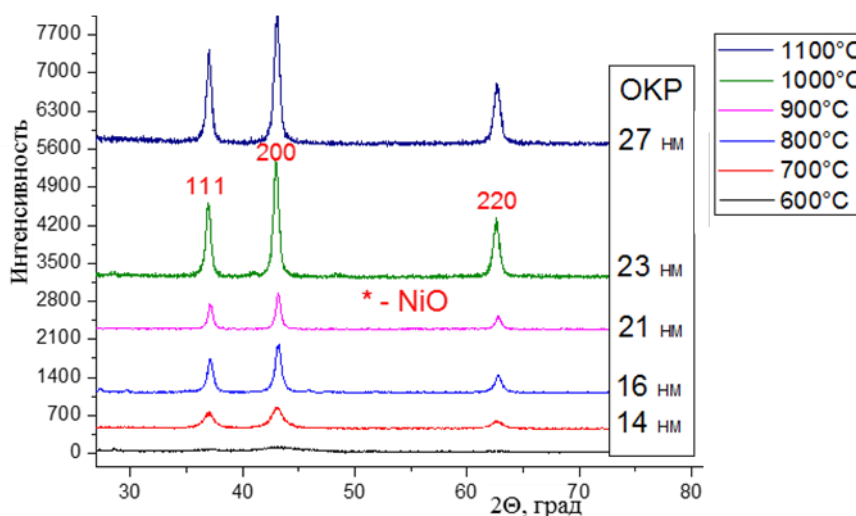


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при различной температуре трубчатой печи

Как видно на рисунке 3.14, увеличение температуры трубчатой печи от 600 °С до 1100 °С, приводит к увеличению размеров кристаллитов с 14 ± 3 нм до 27 ± 4 нм, рассчитанных по формуле Шерера.

Как показано на графике (рисунок 3.15), увеличению температуры трубчатой печи от 600 °С до 1100 °С способствует уменьшению диаметра микросфер синтезированного порошка из смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при $\varphi = 1,5$, измеренного методом динамического светорассеяния (ДСР). Такой эффект наблюдается из-за сильного испарения поверхностного слоя капель аэрозоля и соответствующего сильного сближения синтезируемых наночастиц NiO между собой в процессе движения аэрозоля через высокотемпературную зону трубчатой печи.

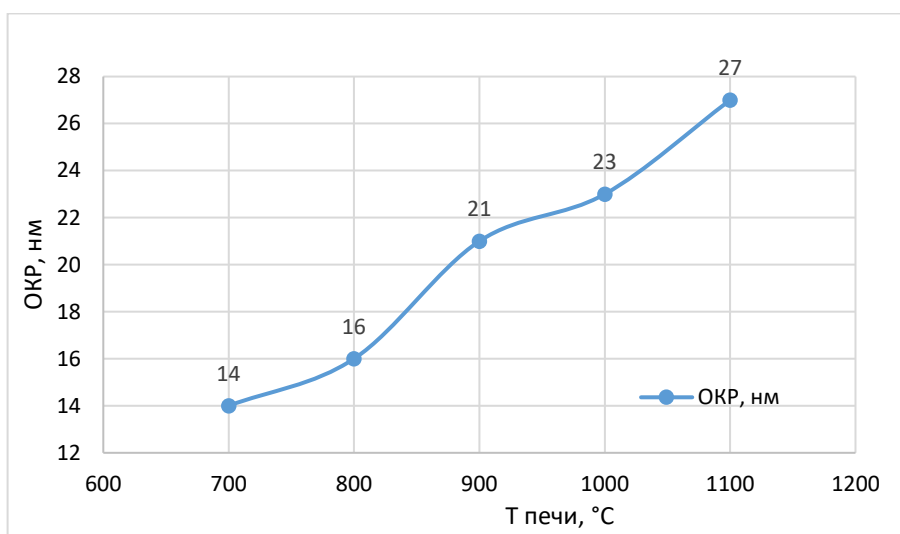


Рисунок 3.14 – График зависимости размеров ОКР кристаллитов продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при различной температуре трубчатой печи

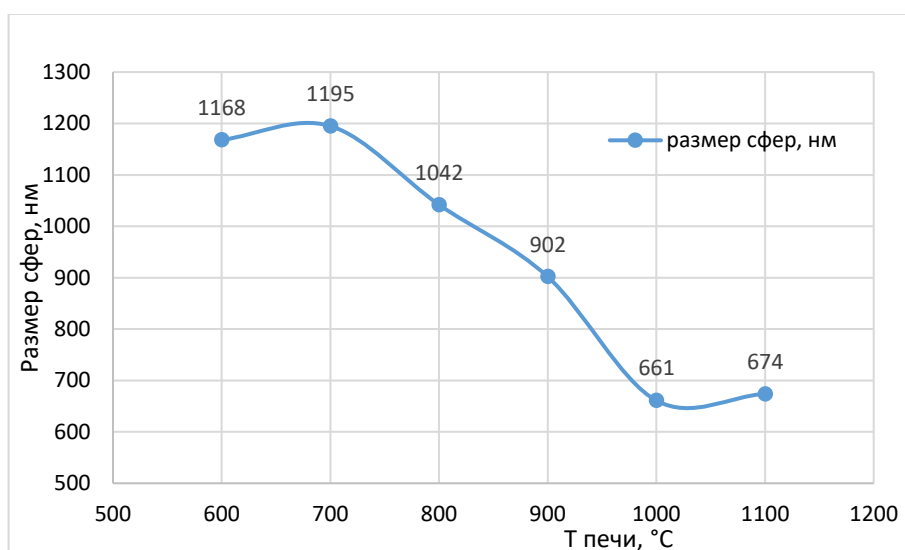
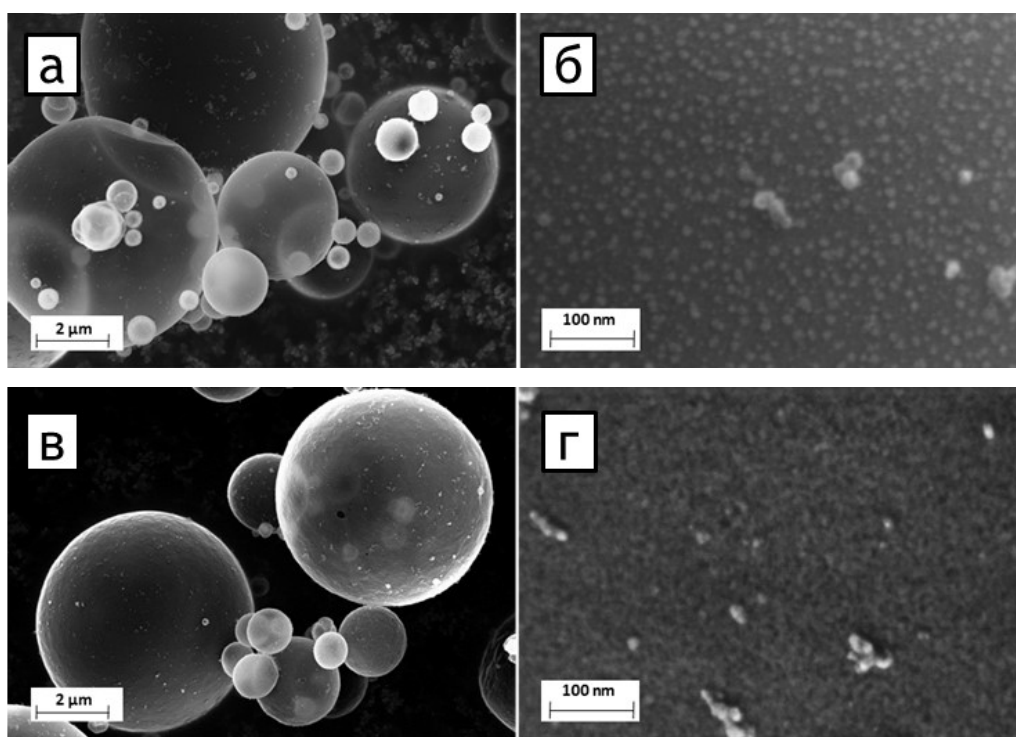


Рисунок 3.15 – График зависимости размера частиц продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при различной температуре трубчатой печи

Микроструктура порошков оксида никеля, синтезированных при различной температуре трубчатой печи представлена на рисунке 3.16 (а – м). Кристаллические порошки, синтезированные при температурах 600 – 1100 °С с использованием газа-носителя воздуха имеют сферическую морфологию. Можно наблюдать, что размер наноструктурированных микросфер находится в диапазоне 0,5 – 3 мкм, что соответствует распределению по размерам капель аэрозоля. Микросферы представляют собой полые агломераты наночастиц, с толщиной стенок около 25 – 50 нм. Поверхность полученных микросфер состоит из 10 – 40 нм наночастиц хорошо коррелирующих с размером ОКР кристаллитов от 14 ± 2 до 27 ± 4 нм при повышении температуры печи от 600 до 1100 °С, вычисленных по формуле Шеррера.

Из приведённых микрофотографий под наибольшим увеличением поверхностей микросфер (рисунок 3.16, б, г, е, з, к, м) можно наблюдать, что каждая наночастица NiO поверхности с увеличением температуры синтеза от 600 до 1100 °С приобрела четкие ярко-выраженные границы. При увеличении температуры синтеза параллельно происходят процессы укрупнения, сближения и частичного спекания поверхностных наночастиц микросфер, что также сопровождается повышением их степени кристалличности.



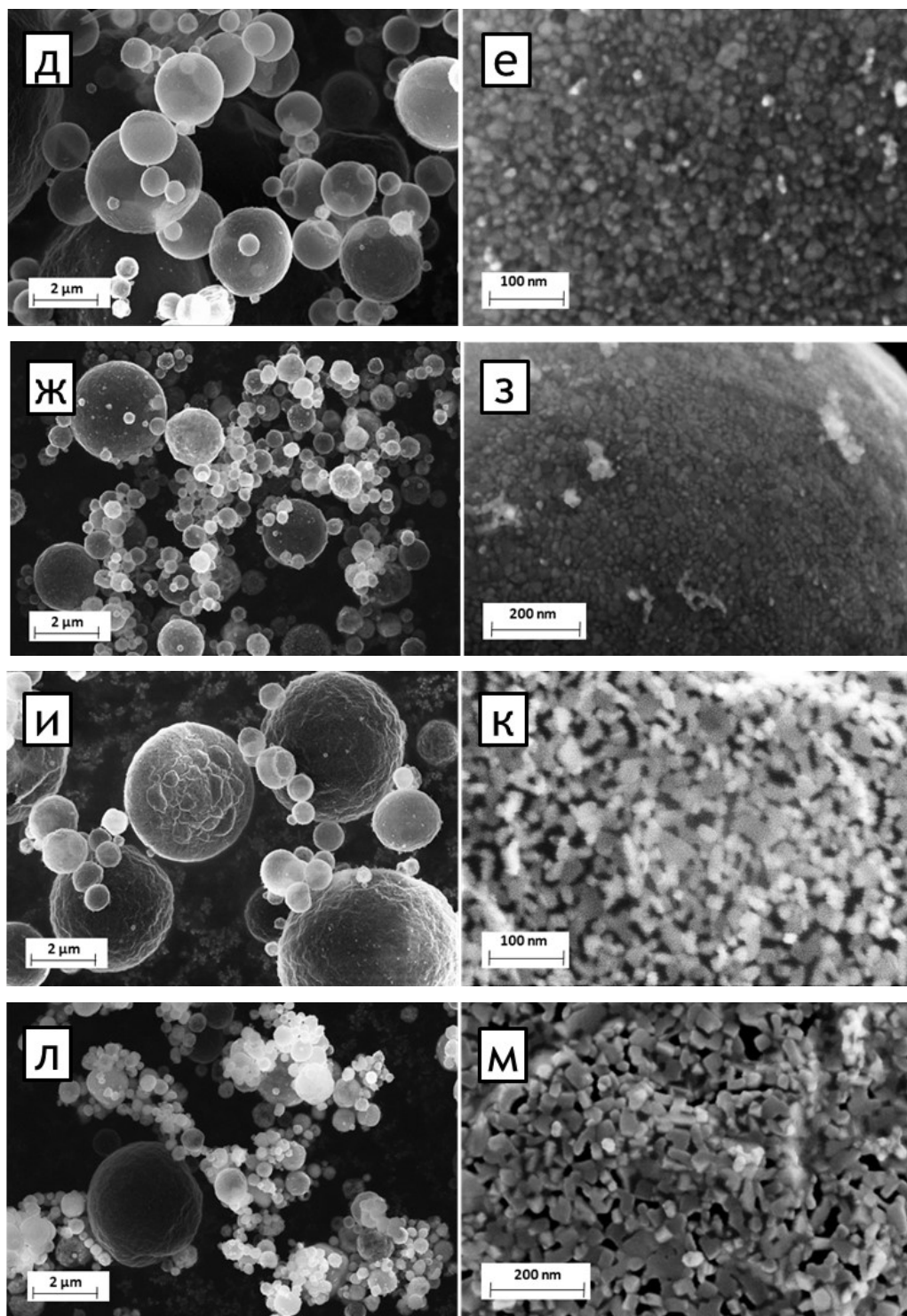


Рисунок 3.16 – Микроструктура продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин при различной температуре трубчатой печи: а,б – 600 °С; в,г – 700 °С; д,е – 800 °С; ж,з – 900 °С; и,к – 1000 °С; л,м – 1100 °С

3.3.2. Синтез в бескислородной атмосфере: влияние атмосферы и соотношения восстановитель/окислитель на фазовый состав продуктов

Для синтезов использовалась реакционная смесь аналогично описанной в разделе 3.1. Температура трубчатой печи, соотношение восстановитель/окислитель ϕ , атмосфера

синтеза использовались как варьируемый параметр, а концентрация исходных реагентов, скорость газа-носителя выступали как фиксированный параметр (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Параметры проводимых синтезов для системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и глицина

№	Варьируемый параметр				Фиксированные параметры	
	$T_{\text{печи}}, ^\circ\text{C}$	φ	Газ-носитель		1	Расход Газ-носителя $V_{\text{возд}} = 4$ л/мин
					2	Концентрация $C_{\text{Ni}^{2+}} = 1$ М
1	700	1,5	Ar	N_2	+	
2	1100	1,5	Ar	N_2	+	

Изменение параметров синтеза были сделаны по методике, предложенной в статье Мукасьяна и соавторов [182], где при использовании инертной атмосферы при синтезе были получены новые фазы в реакционной системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 +$ глицин.

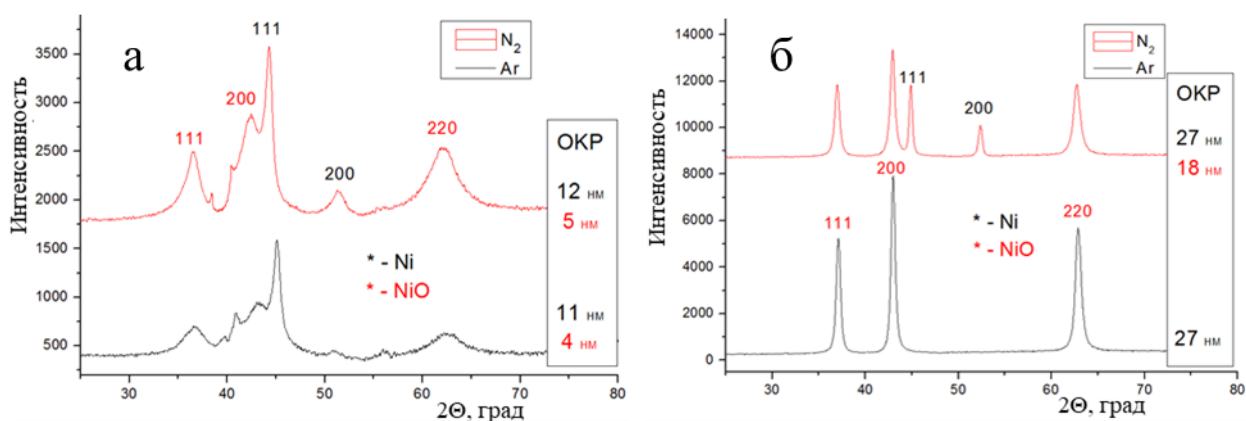


Рисунок 3.17 Рентгенограммы продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 +$ глицин с соотношением $\varphi=1,5$ и использованием газов-носителей аргона Ar и азота N_2 при: а) 700 °C, б) 1100 °C

Рентгенофазовый анализ продуктов (рисунок 3.17, а) показал, что синтезированный порошок из смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 +$ глицин при температуре 700 °C с использованием газа-носителя аргона и азота при $\varphi = 1,5$ имеет закристаллизованные структуры фаз оксида никеля NiO и металлического никеля Ni. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шерера, для оксида никеля с использованием газа аргона и азота равен 11 ± 2 нм и 12 ± 2 нм соответственно, а для фазы никеля 4 ± 1 нм и 5 ± 1 нм. Как видно на рентгенограмме, полученный продукт при недостатке горючего состоит из оксида и металла никеля, который представлен ферромагнитной кубической фазой, а также фазой с гексагональной кристаллической структурой (по данным базы библиотеки PDF2). Из двух структур кубическая является наиболее устойчивой и образуется при фазовом переходе из гексагональной при более высоких температурах. Следовательно, можно сделать вывод, что температуры синтеза при сгорании исходной реакционной смеси не хватает для

достижения кристаллизации никеля в кубическую магнитную фазу. Это свидетельствует об относительно низкой температуре печи или слабым экзотермическим эффектом при осуществлении химической реакции в присутствии недостатка горючего.

При увеличении температуры печи до 1100 °С с использованием газа аргона, как показано на рентгенограмме (рисунок 3.17, б), можно заметить образование чистой, хорошо закристаллизованной фазы оксида никеля. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шерера для оксида никеля с использованием газа аргона равен 27 ± 4 нм. Образование чистой фазы оксида никеля при температуре 1100°С в отличие от синтезируемых продуктов при 700 °С можно объяснить следующим образом. Относительно низкая температура инициирования реакции при 700 °С между реагентами исходной реакционной смеси способствует более сильному экзотермическому разогреву внутри каждой частицы аэрозоля в отличие от 1100 °С, где процесс саморазогрева при реакции подавлен высокой температурой, которая и мешает хорошей кристаллизации никеля, сдерживавшей волну горения, проходимой по микросфере. Так как экзотермической реакции воспламенения полноценно не происходит, то главной реакцией при таких параметрах синтеза становится простая реакция разложения нитрата металла, способствующая полному образованию продукта, состоящего из оксида никеля.

Если использовать вместо газа-носителя аргона газ азот, то по полученным рентгенограммам можно заметить, что с использованием азота увеличилась степень кристалличности получаемых продуктов синтеза и появление кристаллической фазы никеля, в связи с тем, что теплопроводность газа азота по сравнению с аргоном выше в два раза. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шерера, равен 18 ± 3 нм для фазы оксида никеля и 27 ± 4 нм для фазы никеля.

Можно предположить, что из капель аэрозоля при движении в высокотемпературной зоне печи, за счёт быстрого прогрева их газом-носителем азотом, а не аргоном, происходит намного быстрее испарение воды с поверхности и мгновенное инициирование реакции горения, которое способствует быстрому образованию фазы металла. При этом газ азот является конечным продуктом при проведении химической реакции между исходными компонентами, что может служить дополнительным катализатором (затравкой) при прохождении химических процессов внутри каждого реакционного центра внутри капель аэрозоля. Также нельзя не отметить, что газ аргон, используемый в процессе синтеза, является техническим (ВЧ 99,998%, марка 4.8) и возможно содержит большую примесь кислорода или большой процент влажности, чем азот (ОСЧ, 1 сорт, 99,999%).

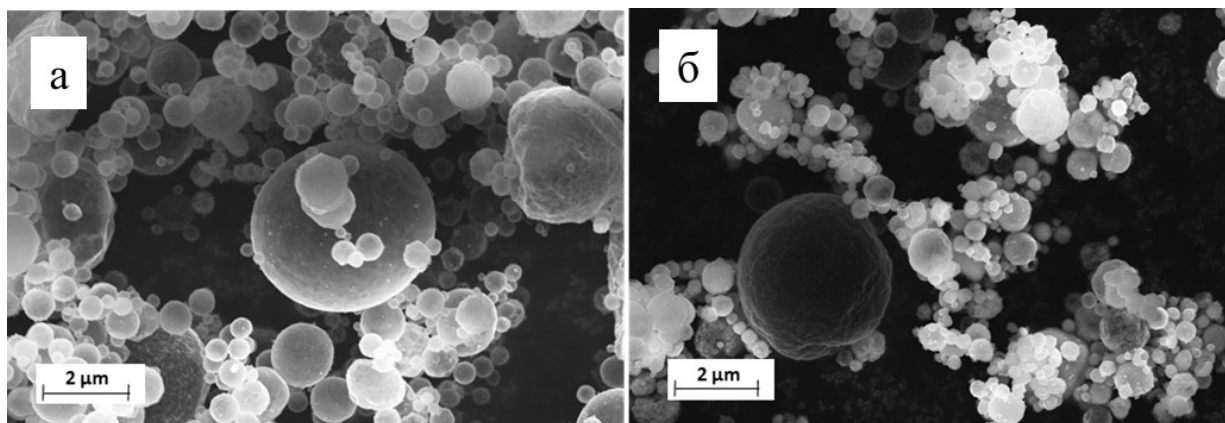


Рисунок 3.18 – Микроструктура продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин с соотношением $\varphi = 1,5$ и использованием газа-носителя аргона Ar при: а) 700°C , б) 1100°C

Микроструктура порошков оксида никеля с содержанием металлического никеля, синтезированных при различной температуре трубчатой печи представлена на рисунке 3.18 (а, б). Кристаллические порошки, синтезированные при температурах 700°C , 1100°C с использованием газа-носителя аргона имеют сферическую морфологию. Размер кристаллических микросфер находится в диапазоне $0,5 - 3$ мкм, что соответствует распределению по размерам капель аэрозоля. Микросферы представляют собой полые агломераты наночастиц, с толщиной стенок около $20 - 50$ нм.

Сравнение влияния температуры синтеза на конечные получаемые микросферы продукта визуально не выявили существенных различий, однако с увеличением температуры среднее распределение микросфер по размерам смещается в более ультрадисперсный диапазон и наличие металлической фазы, по данным рентгенограмм, отсутствует. Эффект влияния температуры синтеза на размеры микросфер заключается в сильном испарении поверхностного слоя капель аэрозоля в процессе движения аэрозоля через высокотемпературную зону трубчатой печи.

3.4. Изучение и оптимизация параметров процесса синтеза металлических микросфер

Для синтезов использовалась реакционная смесь, аналогичная описанной в разделе 3.1. Температура трубчатой печи использовалась как варьируемый параметр, а концентрация исходных реагентов, соотношение восстановитель/окислитель φ , атмосфера синтеза и скорость газа-носителя выступали как фиксированный параметр (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Параметры проводимых синтезов для системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и глицина

№	Варьируемый параметр	Фиксированные параметры	
		1	2
	$T_{\text{печи}}, ^\circ\text{C}$	$\varphi = 2$	Газ-носитель – аргон
		3	Расход Газ-носителя $V_{\text{возд}} = 4$ л/мин
		4	Концентрация $C_{\text{Ni}^{2+}} = 1$ М
1	550		+
2	600		+
3	650		+
4	700		+

Как видно из полученных рентгенограмм (рисунок 3.19), изменение газа-носителя с воздуха на аргон при температуре 550°C приводит к появлению в образцах фазы металлического никеля с небольшой примесью оксида. При увеличении температуры до 700°C , продуктом синтеза становится металлический никель, без примеси оксида.

На микрофотографиях порошков, полученных при 700°C (рисунок 3.20), видны микросферы никеля размером от десятых долей микрона до нескольких микрометров.

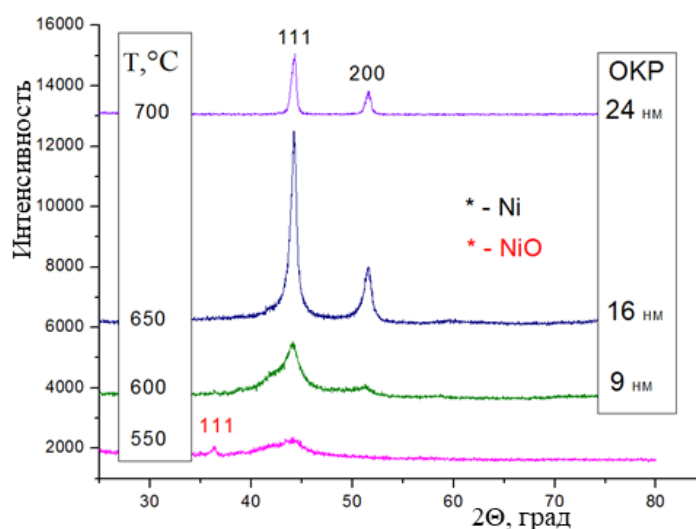


Рисунок 3.19 – Рентгенограммы продуктов смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – глицин при разных температурах синтеза в атмосфере аргона

При анализе микросфер размером ~ 150 нм можно утверждать, что это плотноупакованный агрегат, состоящий из наночастиц. Как видно по данным ПЭМ, полученные микросферы состоят из кристаллитов размером 15 – 25 нм, что соответствует размеру кристаллитов 24 ± 4 нм, рассчитанных по формуле Шерера из рентгенограммы полученного образца. Из-за воздействия температуры поверхностные наночастицы Ni микросфер спеклись между собой с образованием пористых оболочек, при этом удельная площадь поверхности достаточно большая для металлов и составляет 9 ± 2 м²/г [183 – 188].

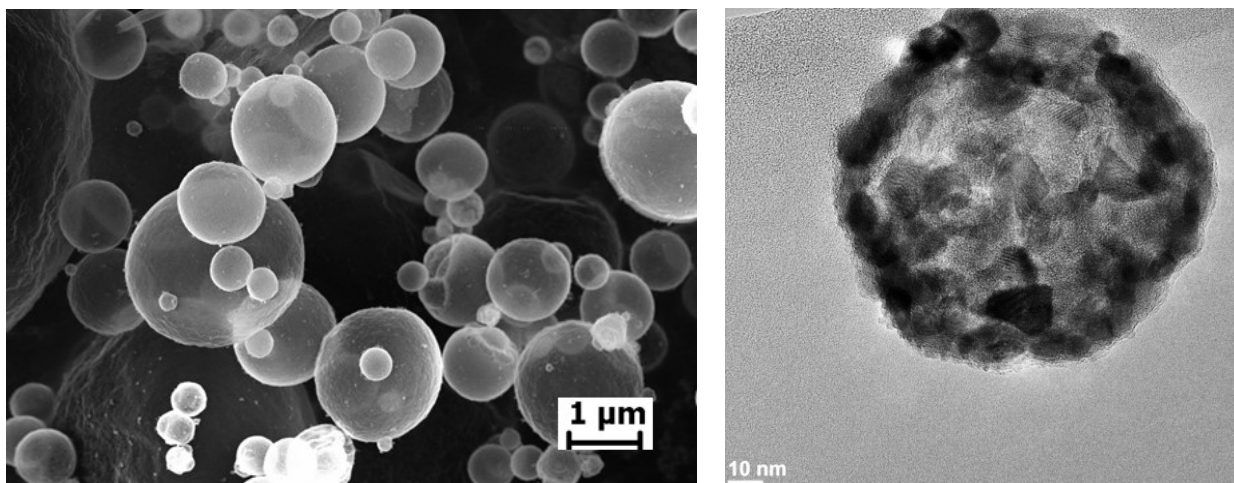


Рисунок 3.20 – Микрофотографии металлического никеля Ni полученного в атмосфере газа-носителя аргона при 700°C

На основании проведённых синтезов был выбран оптимальный параметр соотношения восстановитель/окислитель ϕ равный 2, позволяющий обеспечить необходимую высокую экзотермичность реакционной системы с присутствием сильной восстановительной среды в виде отводящих газообразных продуктов, находящихся вокруг капель во время реакции. Дополнительное применение инертной атмосферы синтеза при этом создаёт бескислородную среду и не позволяет окисляться металлу до оксида по мере движения аэрозоля по всей длине высокотемпературного реактора трубчатой печи. Необходимо отметить, что изменение скорости газа-носителя при синтезе в атмосфере воздуха или инертной атмосфере не приводит к изменениям ни диаметра, ни фазового состава микросфер. Оптимальная температура синтеза СГРА составляет от 600°C до 1100°C в зависимости от необходимого конечного размера кристаллитов синтезируемого микросферического порошка никеля. Концентрация исходного реакционного раствора не влияет на образование фазы никеля, однако позволяет варьировать толщину конечной оболочки микросфер (с увеличением концентрации растёт толщина оболочки).

Отсюда следует, что необходимым условием для получения методом СГРА чистых металлов в системах окислитель – горючее является подбор окислителя (например, нитрат металла), восстановителя (например, глицин, мочевины и т.д.), температуры синтеза и атмосферы газа-носителя [189].

3.5. Синтез наночастиц Ni на пористом носителе Al₂O₃

Для исследования каталитических свойств продуктов, наряду с полыми микросферами никеля были синтезированы композиционные микросферы, представляющие собой нанокристаллический никель в пористом носителе (подложке). Для

формирования подложки в качестве носителя был выбран оксид алюминия, а его прекурсором использовался нитрат алюминия. Реакционная смесь приготавливалась с использованием раствора нитрата никеля и нитрата алюминия с добавлением стехиометрического количества глицина или мочевины в качестве органического горючего. Для создания каталитически активных центров на наночастицах никеля, отвечающих за выделение водорода, объемное соотношение нитрата никеля по отношению к нитрату алюминия использовалось 0,3:1. Для формирования композитных микросфер использовали более высокую температуру трубчатой печи равную 1000°C по отношению к получению чистого металлического никеля, в связи с тем, что кристаллизация оксида алюминия начинается при повышенных температурах.

Стехиометрическая реакция реакционной смеси нитрата никеля и глицина может быть записана следующим образом:



Стехиометрическая реакция реакционной смеси нитрата никеля и мочевины может быть представлена следующим образом:

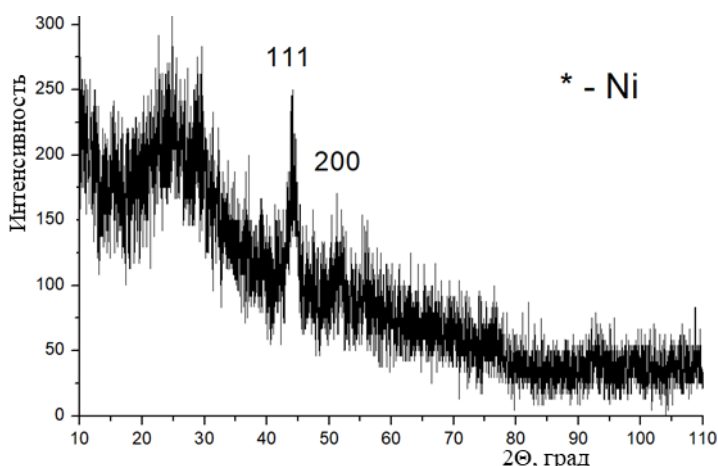


Рисунок 3.21 – Рентгенограмма продуктов сгорания смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{глицин}$

Рентгенофазовый анализ продукта (рисунок 3.21) показал, что синтезированный порошок из смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{глицин}$ состоит из закристаллизованных наночастиц металлического Ni и аморфного гало, представленного оксидом алюминия (для системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{мочевина}$ получена аналогичная рентгенограмма). Рассчитать размер ОКР для обнаруженных фаз не представляется возможным в силу сильного шума при измерении рентгенограммы. Образование высокотемпературной кристаллической фазы оксида алюминия не происходит даже в следствии влияния 2 факторов: высокой температуры трубчатой печи и саморазогрева в ходе экзотермической

реакции компонентов реакционной смеси. Доказательство существования экзотермической реакции в реакционной смеси подтверждает формирование металлических наночастиц Ni.

Синтезируемый порошок, в случае использования в качестве горючего глицина, имеет коричневый цвет, а в случае горючего мочевины – желтый. Цвет порошка видимо зависит от примеси углерода, который осаждается на поверхности при прохождении экзотермической реакции и неполном догорании горючего.

Микрофотографии микросфер Ni/Al₂O₃ показаны на рисунке 3.22 а, б. Видно, что полученный продукт представляет собой микросферы размером 0,3 – 2 мкм. Наблюдаемая на микрофотографиях поверхность микросфер, полученных с использованием глицина в виде горючего, представляет собой сферу с ярко выраженными гранями по всей площади поверхности, а в случае с мочевиной поверхность микросфер гладкая, однако иногда встречаются искажённые сферы. Низкая удельная площадь поверхности микросфер Ni/Al₂O₃ равная 6 ± 2 м²/г может быть связана с высокой температурой обработки смеси в трубчатой печи, способствующей припеканию поверхности и слабому отводу реакционных газов из объема микросферы. Площадь поверхности можно повысить за счёт увеличения количества горючего в реакционной смеси, что приведёт к повышенному выделению газообразных продуктов в ходе экзотермической реакции в каждой капле аэрозоля.

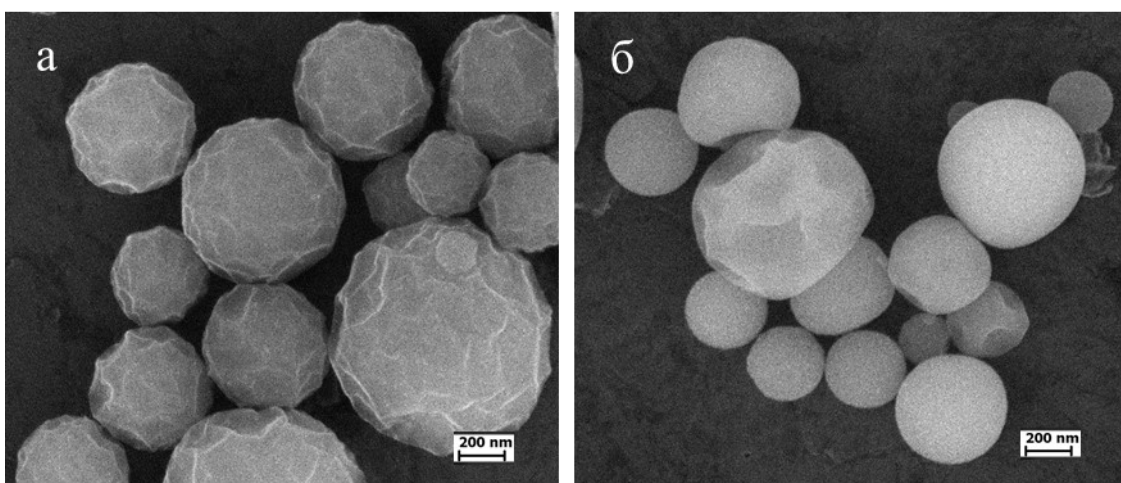


Рисунок 3.22 – Микрофотографии Ni/Al₂O₃, полученных в реакционной смеси Ni(NO₃)₂ + Al(NO₃)₃ с добавлением органического горючего: а) глицин, и б) мочевины

Для доказательства наличия наночастиц никеля в композитных микросферах был использован метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

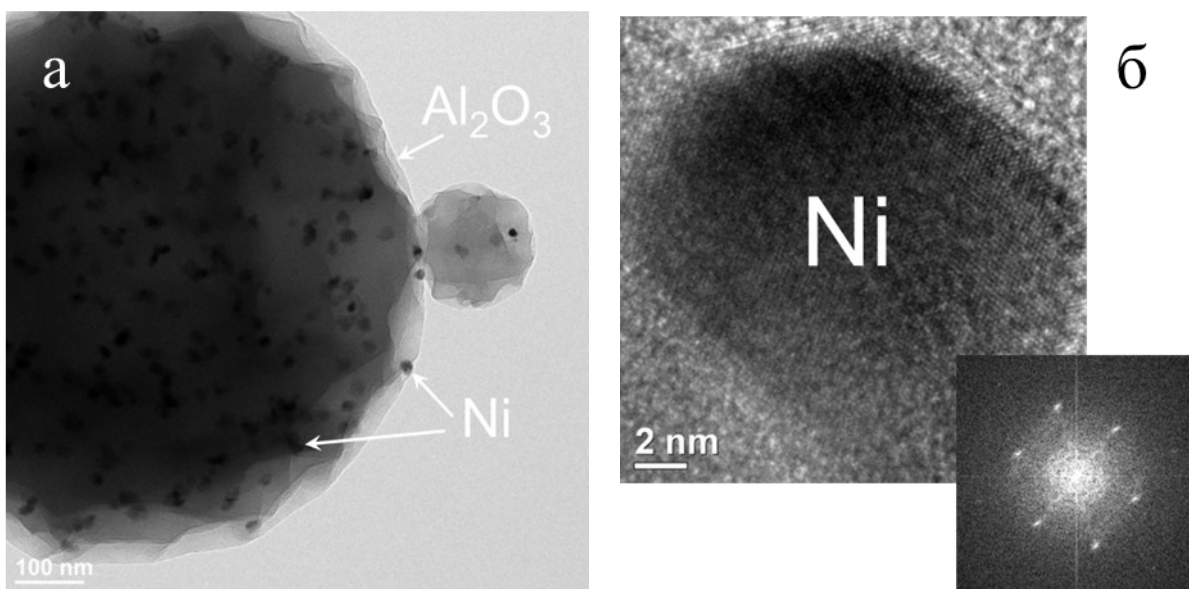


Рисунок 3.23 – Микрофотографии, полученных из реакционной смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + мочевины: а) общего вида микросфер $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, и б) отдельной наночастицы никеля

Микрофотографии ПЭМ микросфер $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показаны на рисунке 3.23 а,б. Микрофотографии демонстрируют достаточно равномерное равноудалённое распределение наночастиц никеля (размерами 8 – 12 нм, оценённых по микрофотографиям) в микросфере оксида алюминия. Это можно объяснить созданием вокруг каждого иона никеля Ni^{2+} сольватированной оболочки, представленной ионами глицина, нитрат-ионами и водой, мешающей процессу их взаимной коагуляции путем отталкивания их одноименно заряженных лигандов при нахождении в микрокапле. Соответственно сольватированная оболочка мешает частицам скоагулировать при прохождении экзотермической реакции между компонентами реакционной смеси. Таким образом образуется разряженная система поверхностных и объёмных наночастиц никеля, жестко зафиксированных в подложке из оксида алюминия.

3.6. Получение материалов на основе металлических микросфер Ni методом искрового плазменного спекания

На пути создания нового класса материалов синтезированный порошок никеля спекается методом искрового плазменного спекания ИПС (SPS - Spark Plasma Sintering). Условия продуктов СГРА и СГР приведены в Таблице 3.6. При получении высокопористых образцов усилие на пуансоны не прикладывалось (при этом вес верхнего пуансона мог оказывать на слой спекаемого порошка пренебрежимо малое давление, не более 0,05 Па). В этом случае пуансоны использовались только для пропускания электрического тока, то есть происходило свободное спекание без внешней нагрузки. Для получения более плотных

образцов на спекаемый материал через пуансоны передавалось минимальное давление сжатия 0,8 МПа задаваемое установкой ИПС с учётом сечения графитовых пуансонов [190].

Таблица 3.6 – Параметры искрового плазменного спекания.

№	Температура, °С	Время выдержки, мин	Давление, МПа	Плотность, г/см ³	Пористость, %
Микросферы Ni (СГРА)					
1	400	15 мин	0	0,682	93
2	400	30 мин	0	0,801	91
3	500	15 мин	0	1,068	88
4	500	5 мин	0	0,89	90
5	500	5 мин	0,8	1,068	88
6	500	15 мин	0	1,068	88
7	500	30 мин	0	2,671	70
Порошок Ni (СГР)					
1	500	15 мин	0,8	6,676	25
2	800	15 мин	0,8	7,567	15

Микроструктуры изломов и поперечных разрезов консолидированных материалов представлены на рисунке 3.24. Спекание в течение 30 мин при температуре 500°С приводило к разрушению микросфер, при этом образец обладает сравнительно низкой пористостью, равной 70% (рисунок 3.24,а, Таблица 1). При уменьшении времени спекания до 15 минут наблюдается припекание микросфер без их разрушения, где пористость составляет 88% (рисунок 3.24,б, Таблица 1). Наконец, снижение температуры спекания до 400°С при длительности 15 мин позволяет получить консолидированный материал с пористостью 93% (рисунок 3.24,в, Таблица 1). В микроструктуре материала присутствуют два вида пор: округлые поры внутри микросфер и поровое пространство между ними. Можно предположить, что первые составляют закрытую пористость, а вторые – открытую, однако нельзя исключить и того, что газопроницаемость стенок микросфер сохраняется и после спекания, в этом случае все поры следует считать открытыми. Сочетание открытой и закрытой пористости играет важную роль для получения материалов с заданными теплофизическими характеристиками (например, теплопроводностью).

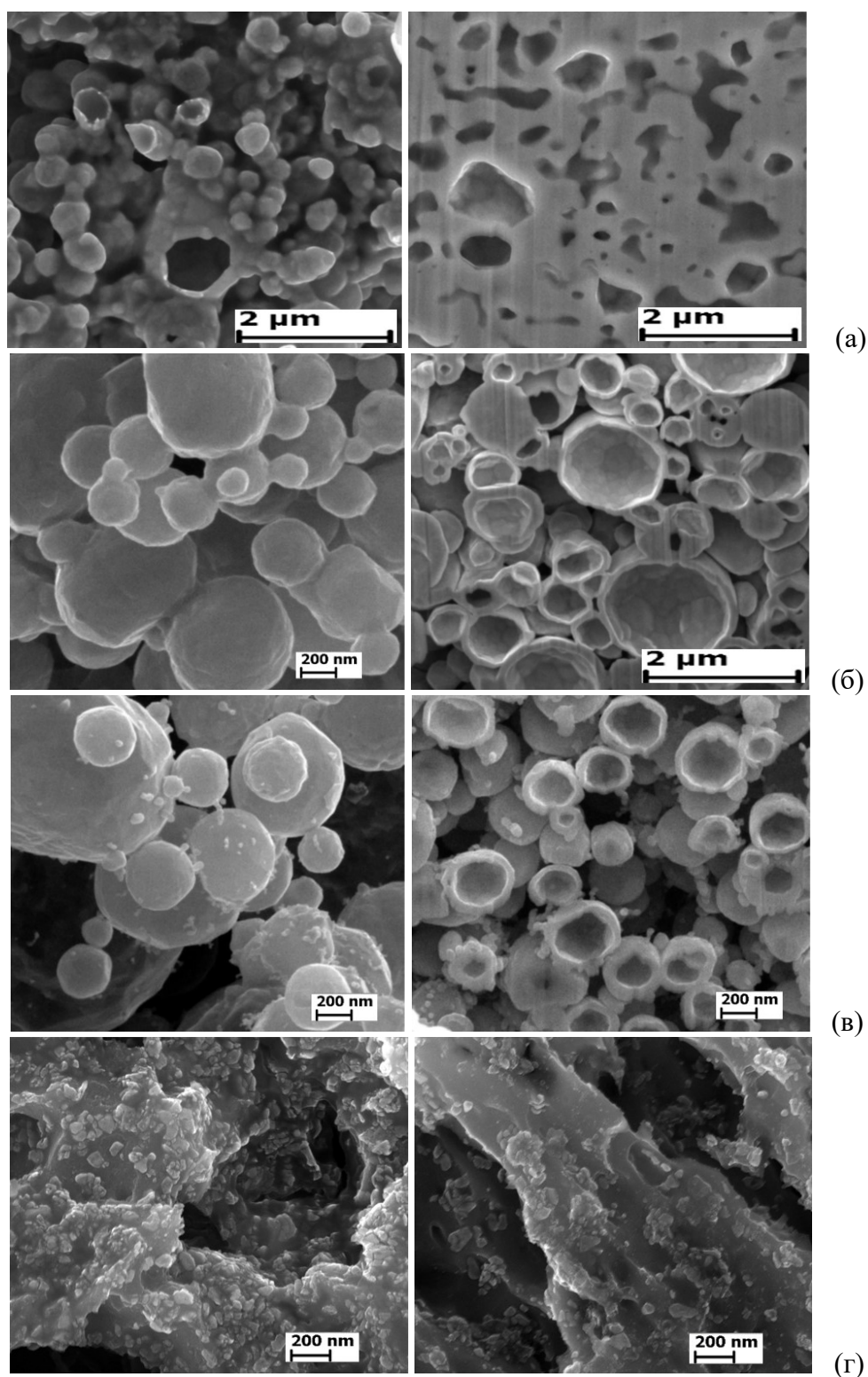


Рисунок 3.24 – Микроструктура «изломов» и поперечных разрезов (шлифование и ионное травление) образцов, спеченных без давления из микросфер никеля (СГРА-Ni) при температуре и времени выдержки при: а) 500°С 30 минут, б) 500°С 15 минут, в) 400°С 15 минут, г) микроструктура шлифа (после кислотного травления поверхности) образца, спеченного из нанопорошка никеля (СГР-Ni) с применением давления 0,8 МПа при температуре 500°С и времени выдержки 15 минут

Для сравнения порошок никеля, синтезированный традиционным методом горения растворов (СГР-Ni), спекали в тех же условиях, что и микросферы никеля (СГРА-Ni), без приложения давления. После искрового плазменного спекания при температуре от 400 до 800°C и времени выдержки 15 мин образцы, полученные из СГР-Ni, не сохраняли свою форму и рассыпались, то есть спекания наночастиц никеля и образования между ними перешейков для формирования прочной структуры не происходило. Однако при спекании данного порошка с приложением небольшого давления 0,8 МПа (рисунок 3.24, г) происходит его консолидация в конечный материал. В процессе спекания происходит увеличение поверхности соприкосновения частиц до образования изолированных пор, а также постепенное закрывание остаточных пор под действием сил поверхностного натяжения. Использование короткого времени спекания обеспечивает высокую пористость спеченного материала.

3.7. Выводы по главе

1. Разработан модифицированный одностадийный метод синтеза металлического никеля комбинацией методов горения растворов и пиролиза аэрозолей в виде наноструктурированных полых микросферических порошков диаметром 0,3-2 мкм, что достигается за счет проведения экзотермической реакции нитрата никеля с глицином в каплях - микрореакторах и изменения энергетических параметров взаимодействия за счет присутствия пар окислитель – горючее, реагирующих с выделением газообразных продуктов.

2. По результатам экспериментального исследования закономерностей формирования микрочастиц в трубчатом проточном реакторе впервые определено влияние соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы газа-носителя на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей. Показано, в частности, что полые микросферы Ni с наноструктурированными оболочками формируются при температуре выше 500°C и соотношении горючее/окислитель ≥ 2 в неокислительной атмосфере.

3. Разработан новый метод получения высокопористых металлических материалов пористостью до 92% на основе спекания полых микросфер никеля методом искрового плазменного спекания.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОСФЕР МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ В АЭРОЗОЛЕ

Несмотря на большое число работ в области синтеза наноматериалов методом горения растворов и широкий спектр синтезированных продуктов, находящихся различные применения, механизм данного процесса всё еще остается малоизученным. Предложенные в настоящее время схемы реакции горения зачастую основываются на известных закономерностях пиролиза исходных компонентов – нитратов металлов, различных видов горючих и т.п. Однако опыт показывает, что в результате растворения исходных реагентов в воде, постепенного испарения растворителя и формирования геля, молекулы исходных реагентов полностью диссоциируют, и их фрагменты образуют новые соединения, которые и подвергаются воспламенению и горению. Каковы физико-химические свойства, молекулярная и/или кристаллическая структура горючих гелей?

В настоящее время имеется небольшое количество экспериментальных данных относительно механизма формирования полых микросфер никеля из капель аэрозоля. Почему наночастицы никеля, выпадающие из раствора или геля внутри капли, образуют внутри тонкую полую оболочку, а не плотный конгломерат? Задача данной главы состоит в том, чтобы на основе новых экспериментальных данных предложить ответы на эти и подобные вопросы, связанные с механизмом формирования полых микросфер никеля. При этом исследованы следующие аспекты проблемы:

- превращения молекулярно-кристаллической структуры в процессе перехода от раствора (золя) к горючему гелю;
- нагрев капель, испарение растворителя (воды) и образование твердых частиц при движении аэрозоля по трубчатой печи;
- особенности воспламенения и сгорания отдельной капли;
- фазообразование при горении слоя частиц высушенного геля;
- предположительная схема формирования полых наноструктурированных тонкостенных микросфер.

4.1. Структурные превращения в реакционном геле: ИК-спектроскопия, СЭМ и РФА интермедиатов

Для изучения структурных превращений в реакционном растворе с соотношением горючее/окислитель $\varphi = 2$ в ходе СГРА были проведены синтезы при низкой температуре печи 400°C, 450°C, 500°C. Установлено, что при температуре печи менее 500°C конечный

продукт не образуется. Отсутствие реакции при температурах печи ниже 500°C может объясняться коротким временем пребывания аэрозоля в трубчатой печи, однако даже при уменьшении расхода газа-носителя до 0,5 л/мин, что приводит к увеличению времени прохождения аэрозолем горячей зоны, конечный продукт – никель или оксид никеля, по-прежнему не образуется. Учитывая влияние многих параметров в реакции химического превращения при температуре синтеза ниже 500°C вероятнее всего, как раз, температура и является лимитирующим фактором, что будет исследовано далее в этой главе. Соответственно процесс превращения останавливается на стадии обезвоживания капель реакционной смеси, с образованием микронных сфер. Как видно на микрофотографии (рисунок 4.1), в результате обезвоживания аэрозоля образуются микросферы диаметром от 0,5 до 2 мкм.

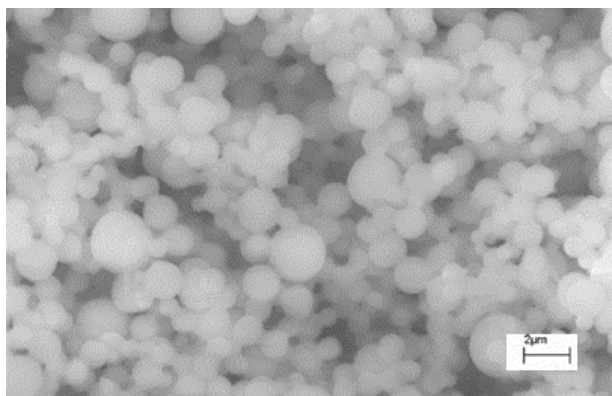


Рисунок 4.1 – Микрофотография рентгеноаморфной фазы, полученной при 400°C

Реакционная смесь, полученная при высушивании аэрозоля в трубчатой печи при температуре 400°C, 450°C и 500°C представляет собой порошок серо-зелёного цвета. Рентгеноструктурный анализ (Cu-излучение) данной смеси при 400°C (рисунок 4.2 в) показал, что рентгеновские пики исходных реагентов полностью исчезают (рисунок 4.2 а-б), и осадок имеет практически рентгеноаморфную структуру.

На рентгенограмме реакционного геля (рисунок 4.2 в) наблюдается широкое гало в диапазоне углов 35 – 40°, что соответствует приблизительно межплоскостным расстояниям 3,5 – 3,6 Å. Характер рентгенограммы показывает отсутствие четко выраженной кристаллической структуры; скорее всего можно предполагать аморфную атомно-молекулярную структуру со слабо выраженным ближним порядком.

После кристаллизации исходного реакционного раствора, используемого для получения микросфер реакционного геля, в течение весьма продолжительного времени (до 4-х лет) при комнатной температуре образуется ярко-зеленый гелеобразный реакционный материал с поликристаллической структурой (рисунок 4.3). В течение этого периода наблюдалась медленная кристаллизация геля, и на рентгенограммах появлялись четкие

дифракционные пики (рисунок 4.2 г). Соответствующие межплоскостные расстояния для этого материала приведены в Таблице 4.1.

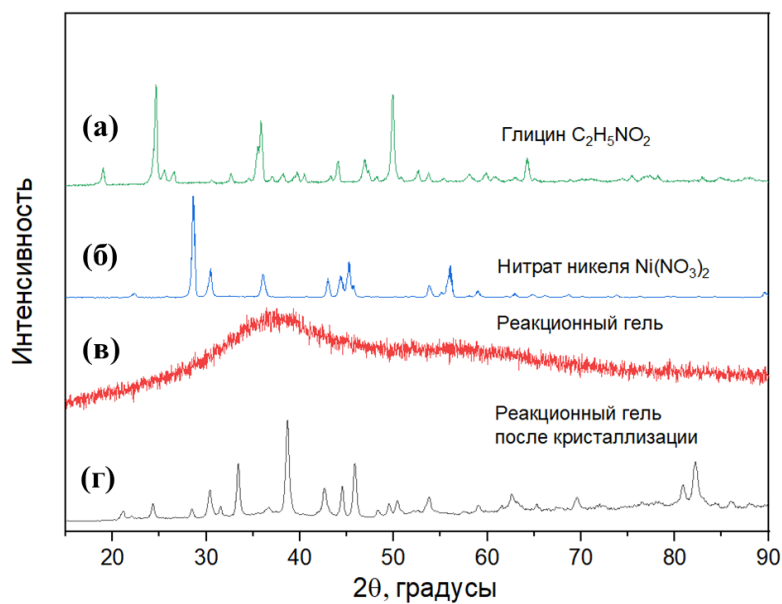


Рисунок 4.2. – Рентгенограммы исходных реагентов смеси (а) глицин; (б) нитрат никеля; (в) микросферы, состоящие из реакционного раствора Ni(NO₃)₂ + глицин, полученные при 400°C, (г) закристаллизованная реакционная смесь Ni(NO₃)₂ + глицин

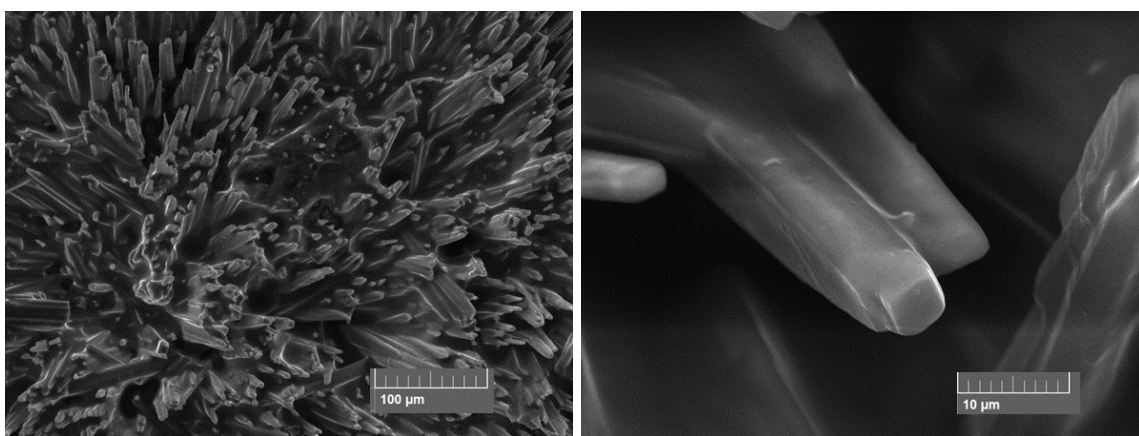


Рисунок 4.3 – Микрофотографии поликристаллического геля после продолжительной кристаллизации реакционного раствора

Таблица 4.1 – Межплоскостные расстояния поликристалла реакционного геля.

Угол, градусы	Межплоскостное расстояние, Å	Относительная интенсивность, %
6,8	12,9984	51,63
7,88	11,2192	5,26
13,72	6,454	100
14,3	6,1935	7,01
15,9	5,5737	15,83
18,66	4,755	13,98

19,92	4,457	18,63
20,7	4,2908	11,04
21,86	4,0657	20,43
25,3	3,5201	56,53
27,78	3,2113	9,95
28,98	3,081	15,66
29,8	2,998	17,38
31,42	2,847	4,37
32,18	2,7815	8,67
32,72	2,7368	4,45
34,92	2,5693	11,01
38,44	2,3417	3,5
40,66	2,2189	3,32
42,24	2,1394	4,22
44,88	2,0195	4,14
51,34	1,7796	3,73
52,08	1,756	7,11

Анализ рентгеновской дифрактограммы закристаллизованного реакционного геля с использованием программного пакета JANA2006 позволил построить гипотетическую кристаллическую решетку, которая помогла на основании этого предположить кристаллическую структуру (рисунок 4.4). Наиболее хорошее совпадение рассчитанной и экспериментально измеренной рентгенограмм получено в предположении, что образец имеет триклинную структуру, относящуюся к нецентросимметричной пространственной группе P1, с параметрами элементарной ячейки: стороны $a = 15.0229 \text{ \AA}$, $b = 15.0607 \text{ \AA}$, $c = 18.3496 \text{ \AA}$; углы $\alpha = 86.252^\circ$, $\beta = 85.765^\circ$, $\gamma = 62.938^\circ$; объем элементарной ячейки 3684.7 \AA^3 . В современной базе данных порошковой дифракции отсутствуют сведения о фазах с такой кристаллической структурой или с аналогичной дифрактограммой. Это показывает, что соединение с данной кристаллической структурой охарактеризовано в рамках диссертации впервые.

Рентгеноструктурный анализ также подтвердил, что рентгеновские пики исходных реагентов не совпадают с пиками поликристалла реакционного геля, следовательно выделения (осаждения) кристаллов нитрата никеля или глицина при удалении растворителя (воды) уже не происходит. В литературе подобного рода соединения молекул глицина и солей металлов называют глицинатами.

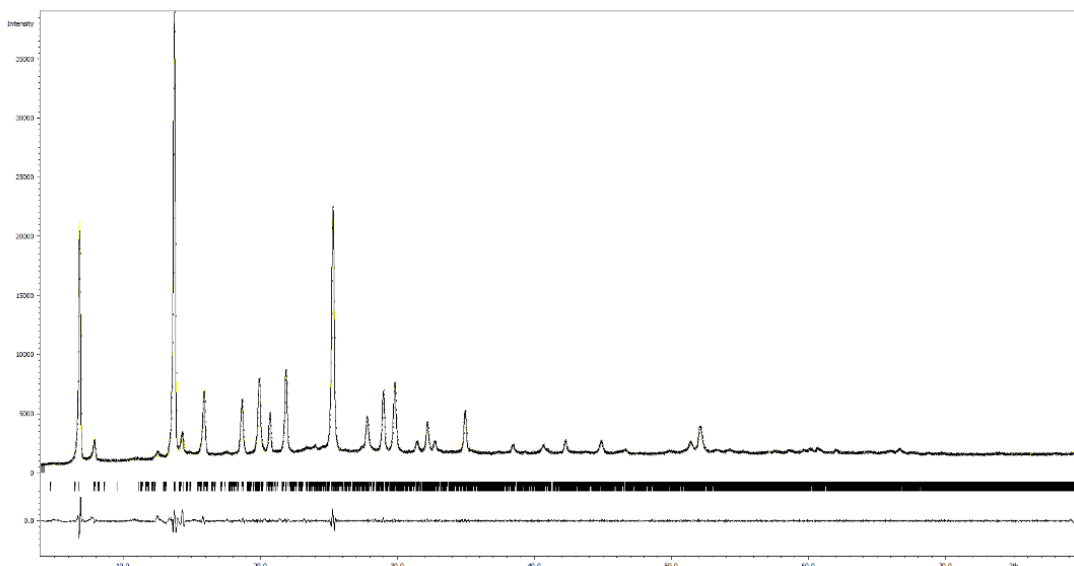


Рисунок 4.4 – Анализ кристаллической структуры поликристаллов реакционного геля после продолжительной кристаллизации реакционного раствора

Для удобства в дальнейшем будем обозначать реакционные микросферы из геля, полученные при 400°C, как «Гель-1», а высушенный и закристаллизовавшийся при комнатной температуре реакционный материал «Гель-2».

Исследования ИК-спектроскопии реагентов и продуктов в системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + глицин, доказали создание кислородно-водородных связей в группах атомов на поверхности микросфер (рисунок 4.5). Инфракрасные спектры Геля-2 (рисунок 4.5, спектр б) и Геля-1 (рисунок 4.5, спектры 3-5) частично представляют собой набор колебательных мод как для нитрата никеля, так и глицина: $\sim 3357 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{H}_2\text{O}$), $\sim 3165 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1492 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1105 \text{ cm}^{-1}$ (νNH_3^+), $\sim 1593 \text{ cm}^{-1}$ (νCO_2^-), $\sim 1382 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 819 \text{ cm}^{-1}$ (νNO_3^-), $\sim 1447 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1312 \text{ cm}^{-1}$ (νCH_2), $\sim 1033 \text{ cm}^{-1}$ (νCN^+), $\sim 909 \text{ cm}^{-1}$ (νCC).

Спектры Геля-1 различны, так как комплекс нитрата никеля и глицина при термической обработке содержит разные соотношения воды к комплексообразователю – глицину. Однако сходство, наблюдаемое в спектрах Геля-1, можно объяснить с помощью определяющей роли поверхности и внутренней пористости независимо от элементарного состава анионов (NO_3).

Хорошо известно, что аминокислоты существуют как нейтральные молекулы в газовой фазе, тогда как цвиттерионные формы преобладают в водном растворе [191]. Глицин ($^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$) является самым простым среди аминокислот и довольно многочислен в различных белках и ферментах. Аминокислоты нейтральной газовой фазы меняются на цвиттер-ионы при сольватации в водном растворе, поэтому исследования

физических и химических свойств цвиттер-ионов аминокислот важны для понимания биологической активности аминокислот и белков.

Проблемой, представляющей интерес в контексте сольватации аминокислот, было определение структурного расположения молекул воды вокруг аминокислот, в рамках которой опубликовано несколько теоретических исследований сольватации глицина [192].

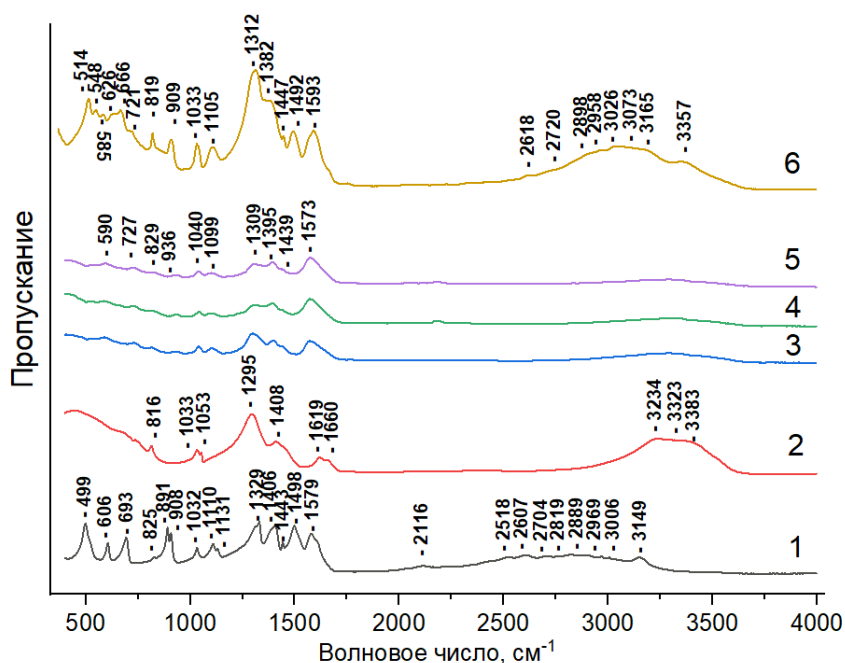


Рисунок 4.5. – ИК-спектры: (1) глицин; (2) нитрат никеля; реакционные микросферы, полученные при (3) 400°C, (4) 450°C, (5) 500°C; (6) поликристалл Ni(NO₃)₂ + глицин

В водном растворе, содержащем глицин, в зависимости от кислотности раствора устанавливаются химические равновесия: в области сильнокислых растворов (pH ≈ 2) глицин находится в форме монополярного катиона NH₃⁺CH₂COOH, а при подщелачивании раствора он переходит сначала в форму диполярного глицинат иона NH₃⁺CH₂COO⁻, а потом монополярного глицинат аниона NH₂CH₂COO⁻, в результате чего начинают протекать процессы комплексообразования.

Характер изменения энергии Гиббса комплексообразования с увеличением температуры дает основание предполагать, что процессы сорбции комплексных ионов в растворе становятся энергетически более выгодными. Отмеченная закономерность связана с тем, что при повышении температуры уменьшаются энергетические затраты системы на разрушение сольватов функциональных групп и вытеснение низкомолекулярных лигандов из координационной сферы металла, а также с возрастанием гибкости полимерной сетки [193].

В водных растворах ионы никеля в зависимости от соотношения концентраций компонентов и кислотности раствора образуют с глицином комплексы трех типов:

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$ и $[\text{NiGly}_3]^-$, а также существуют в виде гексагидратов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [194]. Помимо катионов и анионы NO_3^- также способны к комплексообразованию с ионами Ni^{2+} . Следовательно, можно утверждать, что в растворе устанавливаются сложные ионные равновесия для компонентов систем $\text{Ni}^{2+}\text{-Gly-NO}_3^-$ в зависимости от концентрации глицина. В кислой среде в нитратных электролитах в широкой области концентраций глицина преобладают комплексы никеля с анионами NO_3^- . При pH в интервале от 3.0 до 8.0 в растворе обнаруживаются комплексы различного состава в зависимости от соотношения количеств нитрата никеля и глицина. Дальнейшее повышение pH (8 – 10) приводит к тому, что Ni^{2+} находится преимущественно в виде комплексов $[\text{NiGly}_3]^-$ [195].

Соответственно анализируя инфракрасные спектры исходных нитрата никеля и глицина (рисунок 4.5), видно, что они отличаются от высушенной реакционной смеси как по интенсивности, так по ширине и сдвигам полос поглощения. Исходные реагенты (спектр 1 и 2) имеют более низкий коэффициент пропускания в $1500\text{-}500\text{ см}^{-1}$ по сравнению с Гелем-1 (спектры 3-5). Они представляют собой деформационные колебания вновь созданных химических связей при комплексообразовании глицина с нитратом никеля O-Ni, H-Ni, N-H, C-N, C-H, C-O, O-H. Наблюдаемые частоты колебаний созданных химических связей, расположенных в средней области инфракрасного диапазона, не отличаются от ИК-данных, приведенных в работах [196, 197]. На ИК-спектре $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наиболее характерными являются полосы поглощения в области $3200\text{-}3600$ и $\sim 1610\text{ см}^{-1}$, обусловленные соответственно валентными ($\nu\text{O-H}$) и деформационными колебаниями ($\nu\text{H-O-H}$) кристаллогидратной воды, а также полосы, связанные с антисимметричными и симметричными колебаниями нитратных групп (νNO_3^-) в области $\sim 1400\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1030\text{ см}^{-1}$.

Двухвалентный никель существует в водном растворе в отсутствие других комплексообразователей в виде гексагидратов, имеющих устойчивую октаэдрическую конфигурацию (рисунок 4.6). Такое строение комплекса одна из причин высокого перенапряжения для реакции восстановления ионов металлов групп железа. Однако устойчивым в водном растворе является лишь гидрат двухзарядного иона металла. Комплекс однозарядного иона, который должен образоваться после переноса первого электрона в водном растворе нитрата или других анионов, не образующих с этим ионом прочных комплексов, не стабилен и сразу же принимает второй электрон; поэтому в водном растворе соли указанный ион никеля даёт одну двухэлектронную (необратимую) волну с диффузионным контролем. Это можно объяснить тем, что при потере одной молекулы воды при упаривании раствора или при дегидратации микросфер реакционного раствора одноэлектронный комплекс должен быть компенсирован до двухэлектронного иона. Это

означает то, что молекула глицина компенсирует потерю молекулы воды и внедряется во внутреннюю координационную сферу комплекса. Внедрение постороннего лиганда увеличивает константу скорости обмена следующей молекулы воды. Комплекс теряет устойчивую октаэдрическую конфигурацию, что облегчает деформацию внутренней сферы и перенос электрона на центральный атом. Это способствует преобразованию исходного водного реакционного раствора в реакционный гель с полной заменой молекул воды на молекулы глицина в ряду глицинатов никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+ \rightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0 \rightarrow [\text{NiGly}_3]^-$ (рисунок 4.6).

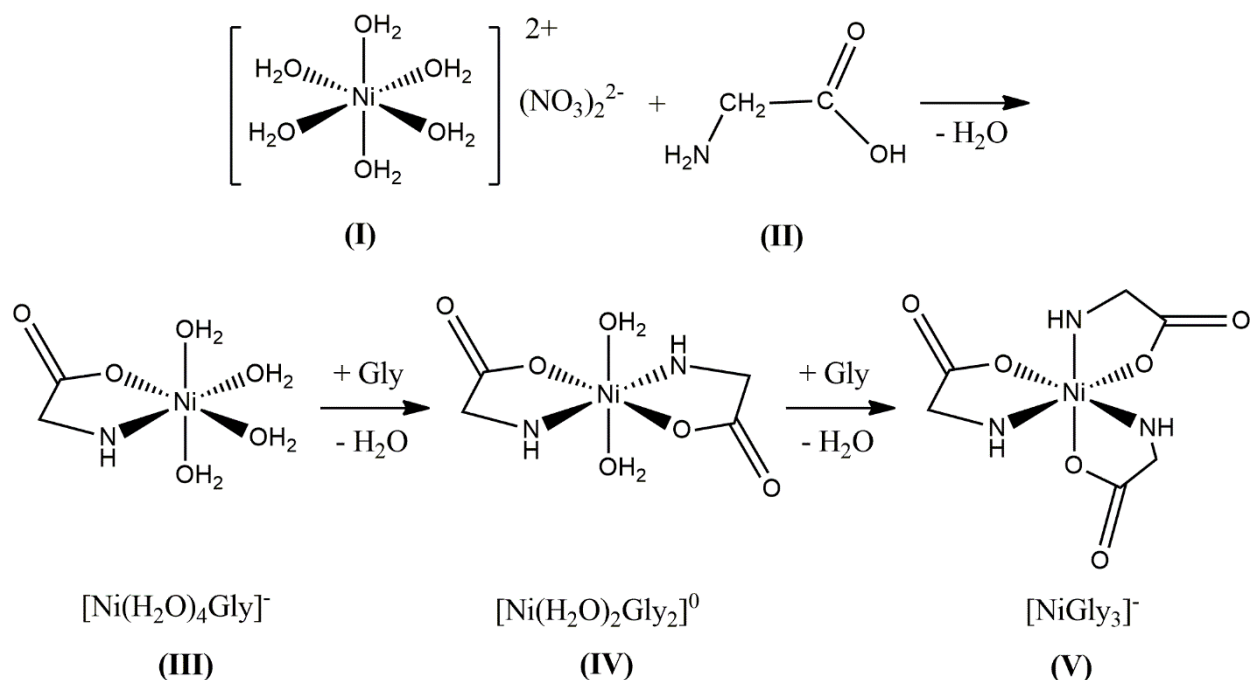


Рисунок 4.6. – Схема реакции комплексообразования металлорганических комплексов глицинатов (III-V) в растворе между нитратом никеля (I) и глицином (II) [198, 199]

В предполагаемо полученных глицинатах никеля – Гель-1 и Гель-2, инфракрасные спектры (рисунок 4.5, спектры 3-6) имеют максимумы при ~ 1663 и ~ 1593 cm^{-1} , первый из-за слабой координации Ni^{2+} через пептидную связь, а второй – за счет координации карбоксилатной группы на ион металла (рисунок 4.6, III). Сравнение полосы ~ 1605 cm^{-1} свободного лиганда с полосой ~ 1663 cm^{-1} диглицината никеля указывает на связь протонированной пептидной связи с ионом Ni^{2+} .

Когда комплекс (рисунок 4.6, III) теряет два протона из своих пептидных азотов, то образующиеся связи металл-пептид становятся довольно сильными. Образуется хелатное соединение $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$, которое вероятно имеет четыре сильные координационные связи (две металл-аминоазот, и две металл-карбоксилатный кислород) расположенные вокруг иона Ni^{2+} в одной плоскости (рисунок 4.6, IV).

При высоком содержании концентрации гидроксид ионов при образовании комплексов $[\text{NiGly}_3]^-$ (рисунок 4.6, V) происходит смещение карбоксилатной группы и она покидает первую координационную сферу, а значит и частота свободной карбоксилатной группы появляется при $\sim 1573 \text{ см}^{-1}$. Сопоставимо с ярко выраженной колебательной модой при $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$, относящейся к моде исходного глицина, подтверждается наличие подобного рода комплексов. Такое поведение можно объяснить тем, что в этой области лежат две полосы, обусловленные колебаниями карбоксильной группы и, как известно, это область идентификации катиона глицина. Соответствующая область обусловлена не только валентными С-О колебаниями и деформационными ОН – колебаниями, как принято в литературе, но также вклад в нее дают колебания CH_2 - группы.

В системах, содержащих молярное соотношение лиганда глицина к иону металла значительно выше 2 : 1 (по аналогии с увеличением ϕ) в диапазоне рН от среднего до высокого образуется комплекс $[\text{NiGly}_3]^-$, а избыток лиганда остается некоординированным в растворе. Кроме того, инфракрасные данные спектров частично указывают на формирование комплексов $[\text{NiGly}_3]^-$ с координированной карбоксилатной группой и некоординированным избытком лиганда в растворе. Полоса при $\sim 1663 \text{ см}^{-1}$ обусловлена суммой согласованной и несогласованной протонированной карбонильной группы комплекса, в то время как другая полоса при $\sim 1595 \text{ см}^{-1}$, обусловлена координированной карбоксилатой группой.

При низких значениях рН в инфракрасных спектрах комплексов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 +$ глицин не обнаружено существенных изменений по сравнению со спектрами свободного лиганда. Поскольку координационное число никеля равно шести, а максимальное количество координационных плоскостей равно трем, то ожидается, что первый комплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$ очень легко соединится со вторым лигандом глицина с образованием октаэдрического комплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$. Третий лиганд глицина объединяется гораздо слабее, и в полученном комплексе $[\text{NiGly}_3]^-$ каждый лиганд координирует ион металла как бидентатный донор, вероятно через пептидные и карбонильные группы.

Интересно отметить, что полностью сольватированный ион, как и полностью гидратированный, восстанавливается труднее, чем ион, имеющий сольватную оболочку, в составе которой имеются лиганды двух и более сортов. Введение в водный раствор избытка органического растворителя, способного к образованию прочного комплекса, в присутствии других лигандов может приводить к появлению двух реакционных стадий реакций, способствующих образованию металла с последующим его окислением до оксида.

В литературе до сих пор нет точного подтверждения строения подобных комплексов нитрата никеля с глицином. Предлагаются структурные формы образования подобных

соединений через основное образование связей металла с карбоксилатным кислородом и только в некоторых случаях рассматривают образование пептидной связи через аминогруппу (рисунок 4.6, III-V). Приведённые строения комплексов на рисунке 4.6 иллюстрируют образование комплексов через такие двойные связи, однако существуют другие предположения о структуре подобных глицинатов. Не исключено то, что подобные соединения могут быть не начальными, а промежуточными интермедиатами при экзотермической реакции горения глицинатов никеля. Данное предположение основано на реакции разложения глицина и образовании пептидной связи в процессе формирования промежуточных соединений, о которых будет сообщено позднее.

В 2005 году М. Флек и Л. Богати показали, что глицинат никеля изоструктурен тетрагидрату глицината магния (рисунок 4.7, а) [200, 201], а В. Клегг, О.М. Лейси и Б.П. Строган в 1987 тетрагидрату глицината кобальта [202], где связь глицинат ионов осуществляется через карбоксилатный кислород и образуются длинные монодентатные цепочки (рисунок 4.7, б).

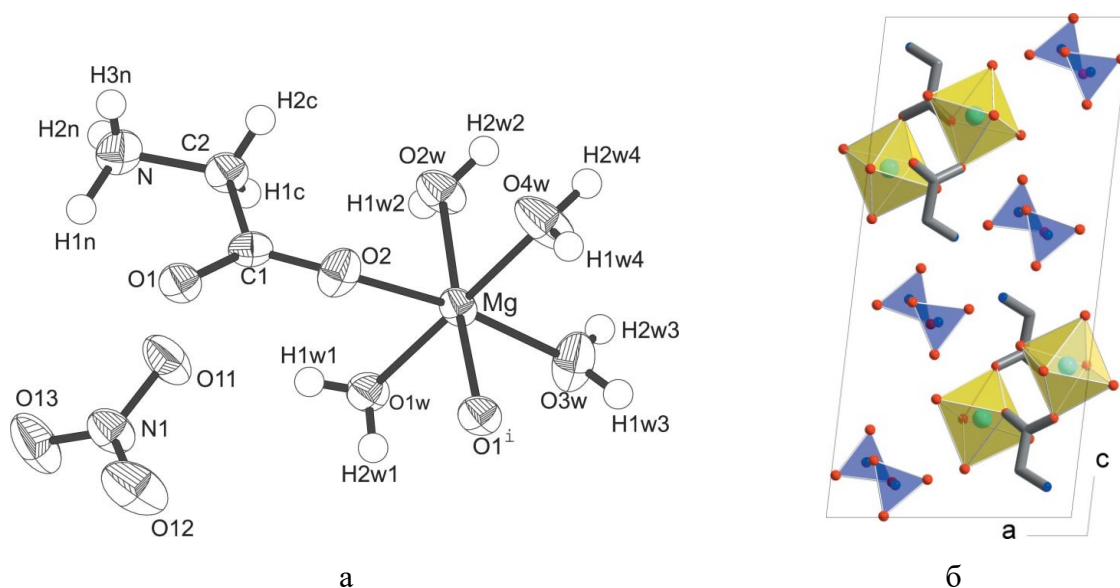


Рисунок 4.7. – а) Схема строения глицината магния изоструктурного глицинату никеля, б) Строение элементарной ячейки глицината магния. Полиэдры Mg–O – желтые, группы NO₃ – синие, молекулы глицина представлены в виде палочек [200, 201]

Однако самые первые и современные статьи по строению комплексов глицината никеля в основном основаны на образовании внутренней координационной сферы из атомов азота и кислорода по аналогии с образованием комплексов с ЭДТА (рисунок 4.6). [203 – 205]. По аналогии образования хелатных комплексов рассматриваются комплексные соединения с глицилглицином, триглицином и тетраглицином. В случае с тетраглицином его лиганд после вытеснения протонов из всех четырёх атомов пептидного азота,

доступных для образования очень стабильной хелатной кольцевой системы, начинает окружать Ni^{2+} таким образом, что четыре атома азота занимают углы в одной плоскости, а карбоксилатная группа занимает удаленную позицию под плоскостью.

Приведенные результаты позволяют предположить, что полученный реакционный гель является новым энергетическим материалом с аморфной атомной структурой, которая медленно трансформируется в сложную (предположительно триклинную) кристаллическую структуру. Более детальное исследование этих структур выходит за рамки данной работы. Современные базы данных не позволяют расшифровать полученную рентгенограмму для полного описания получившейся структуры, что в свою очередь является подтверждением образования сложного глицин-нитратного комплекса.

4.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия, термо-гравиметрия и динамическая масс-спектрометрия реакционных гелей

Как показано в предыдущем разделе данной главы, из водного раствора нитрата никеля и глицина могут образовываться два вида гелей. Если испарение растворителя происходит при комнатной температуре, образуется аморфный прозрачный гель светло-зеленого цвета, который после длительной выдержки (сушки) медленно кристаллизуется с образованием неизвестной ранее триклинной кристаллической структуры (рисунок 4.8 б). Если же микронные капли раствора в потоке аргона проходят термообработку при $400^{\circ}C$, то образуется порошок зеленовато-бежевого цвета (рисунок 4.8 а), склонный к комкованию за счёт электростатических сил, обладающий аморфной кристаллической структурой.

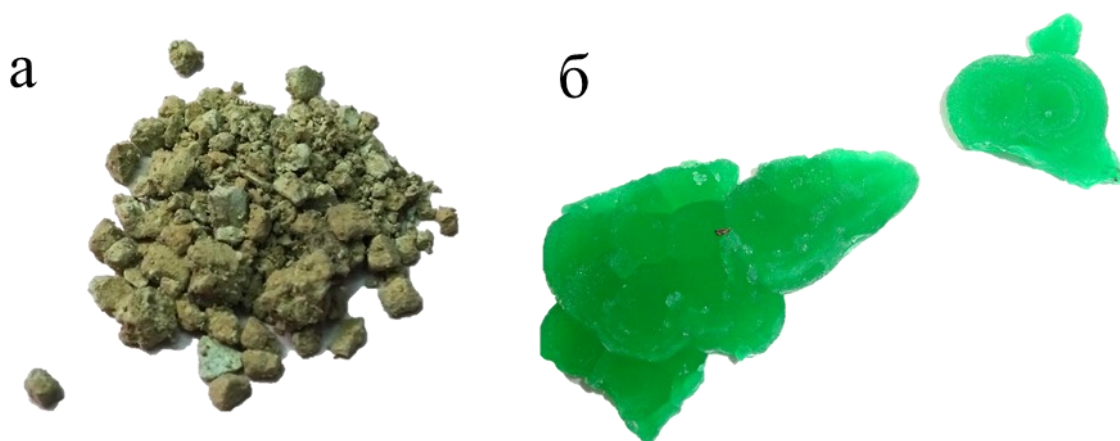


Рисунок 4.8. – Макрофотографии реакционного геля, полученного термообработкой аэрозоля при $400^{\circ}C$, Гель-1 (а) и высушиванием раствора при комнатной температуре, Гель-2 (б)

Для выявления физико-химических механизмов превращения гелей в конечный продукт, были проведены исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термо-гравиметрии (ТГ) и динамической масс-спектрометрии (МС) на воздухе и в аргоне. Результаты исследования Геля-1 представлены на рисунке 4.9. В среде воздуха трансформация имеет сравнительно простой вид (рисунок 4.9,а). В диапазоне 60 – 100°C на кривой ДСК наблюдается размытый эндотермический пик, одновременно с этим происходит уменьшение массы образца примерно на 10% и в масс-спектрах появляются ионы с массой 18, то есть H₂O. В этом температурном интервале происходит «досушивание» Геля-1: удаление молекул воды, которую гель абсорбировал из воздуха, с последующим удалением остаточной кристаллической воды. Испарение воды сопровождается эндотермическим эффектом. Небольшой экзотермический эффект, уменьшение веса еще на 6 – 8%, появление молекул CO₂ (атомная масса 44 а.е.м.) и H₂O (18 а.е.м.) наблюдаются вблизи температуры 270°C. Это низкотемпературная реакция окисления. Основная реакция происходит в температурном интервале 300 – 380°C и состоит из двух экзотермических стадий: более слабой с максимумом тепловыделения при 330°C и сильной с максимумом при 360°C. При этом происходит резкое падение веса и образуются газовые продукты: относительно большой пик молекул CO₂ (44 а.е.м.), пики H₂O (18 а.е.м.) и NO (30 а.е.м.). Очевидно, что в этом диапазоне происходит пиролиз геля и полное сгорание присутствующих в нем фрагментов органических молекул. Дальнейшее повышение температуры не приводит к каким-либо тепловым эффектам, вес образца остается неизменным, следовательно, можно предположить образование конечного продукта. Как видно из кривой ТГ на рисунке 4.9,а, масса конечного продукта составляет примерно 29,9% от исходной массы образца.

В литературе [206] сделано предположение, что температура реакционной смеси, при которой происходит воспламенение системы, может быть связана с температурой термического разложения одного из реагентов, не принимая во внимание подтверждения образования нового соединения глицината никеля, описанного в данной работе. Однако нельзя отрицать, что температура воспламенения глицината никеля возможно попросту сопоставима с температурой термического разложения одного из реагентов. При разложении нитратов, протекающем после стадии высыхания реакционной смеси, основным продуктом разложения является азотная кислота HNO₃. Образующаяся азотная кислота экзотермически реагирует с аммиаком (промежуточным соединением разложения глицина), что приводит к саморазогреву смеси и ускорению разложения нитрата. В результате адиабатического повышения температуры и избытка горючего твердые продукты разложения нитрата металла кристаллизуются в форме металла.

Термодинамические расчеты в приведённой работе показали, что реакция смеси HNO_3 и NH_3 чрезвычайно экзотермична. В зависимости от равновесных продуктов H_2O , N_2 , H_2 , от соотношения молей от 1 до 5 азотной кислоты HNO_3 к NH_3 , эта система реагирует до высоких температур от 1000 до 2000°C. Таким образом, был сделан вывод, что экзотермическая реакция в газовой фазе между HNO_3 и NH_3 является движущей силой процесса горения раствора нитрата никеля и глицина.

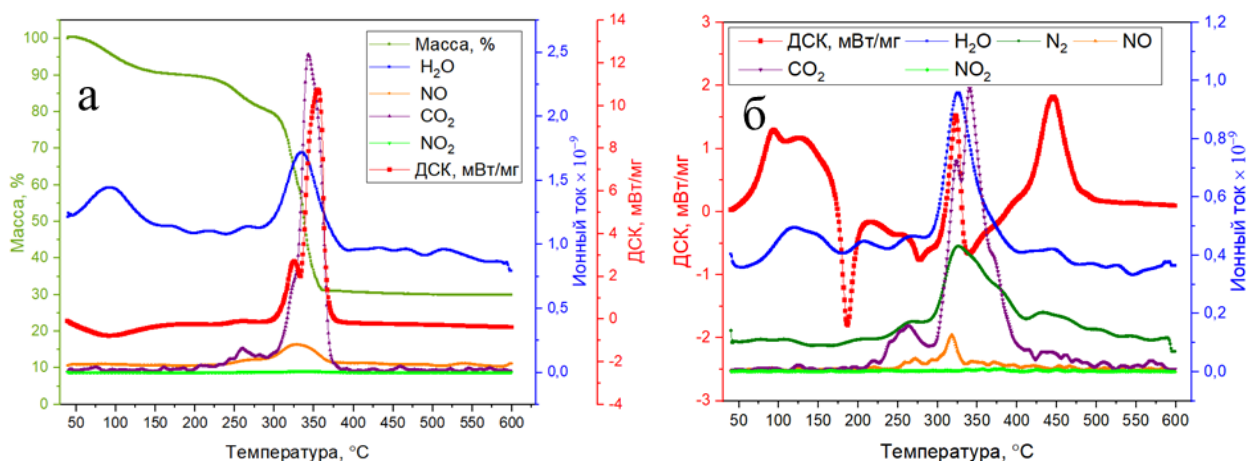


Рисунок 4.9. – Результаты ДСК+ТГ+МС Геля-1 в среде воздуха (а) и аргона (б)

Предполагая, что Гель-1 состоит из молекул глицината никеля, представленных на рисунке 4.6 (V), можно рассчитать массу сухого остатка при полном пиролизе или сгорании этого вещества. Формулу этой молекулы можно записать как $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{Ni}$, молекулярная масса 277,7 а.е.м., масса атома никеля 58,7 а.е.м., то есть твердый остаток при образовании металлического никеля должен составлять 21,1 масс.%; если же твердым продуктом будет оксид NiO , остаточная масса составит 26,9 масс.%. Если же предположить, что Гель-1 состоит из молекул глицината никеля, представленных на рисунке 4.6 (IV), то формула этой молекулы запишется как $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ni}$ (молекулярная масса 240,7 а.е.м.). Соответственно твердый остаток при образовании металлического никеля должен будет составлять 24,4 масс.%; для NiO – 31,1 масс.%. Сопоставляя эти величины с данными ТГ (рисунок 4.9,а), приходим к выводу, что продукт реакции на воздухе состоит из NiO с недоокисленными частицами Ni . Это совпадает с данными РФА.

Надо заметить, что во всем исследованном диапазоне температур от 40°C до 600°C при измерении на воздухе на масс-спектрах присутствует сильный сигнал, соответствующий массе ионов 28 а.е.м. Этот сигнал может соответствовать молекулярному азоту N_2 , монооксиду углерода CO или смеси этих молекул. Однако тот факт, что данный сигнал никак не коррелирует со стадиями процесса, а в температурном диапазоне 400 –

600°C сигнал сохраняется, хотя масса образца не изменяется, позволяет предположить, что это молекулярный азот N_2 из воздуха, в атмосфере которого происходит съемка.

В атмосфере аргона процесс превращения реакционного геля в продукт имеет более сложный характер (рисунок 4.9,б). Наблюдается сильный эндотермический эффект при 185°C и два больших экзотермических пика – при 320°C и при 440°C. Основное газовыделение происходит в диапазоне 300 – 400°C, выделяются молекулы H_2O , CO_2 , $CO+N_2$, NO и NO_2 . В целом такая картина похожа на разложение энергетических материалов (взрывчатых веществ – ВВ), например, нитроглицерина, гексогена или октогена по механизму медленной реакции [207]. Это подтверждает нашу гипотезу о формировании нового энергетического соединения – глицината никеля. Таким образом, при нагреве в аргоне происходит медленное разложение реакционного геля по механизму, схожему с разложением ВВ. Как правило, такие механизмы весьма сложны, включают автокаталитические стадии, сильно зависят от температурно-временного режима, состава и присутствия воды. Присутствием молекул воды и меньшим содержанием глицина в реакционной смеси можно объяснить некоторые отличия, описанные в более ранних результатах научной работы [208], где первый экзотермический пик наблюдался при 250 – 270°C, от полученных в диссертации данных ДСК. В нашем случае в этом температурном диапазоне экзотермический эффект сравнительно слабый, но происходит выделение газообразных CO_2 , H_2O , NO и N_2 .

Результаты исследования Геля-2 представлены на рисунке 4.10. В воздушной атмосфере основные этапы процесса те же самые, что и для Геля-1: «досушивание» вблизи 100°C, низкотемпературное предварительное окисление, и основное двухстадийное окисление/пиролиз в диапазоне 300 – 400°C. Но имеются и существенные различия. Экзотермический пик низкотемпературного окисления более интенсивный, приходится на более низкую температуру около 200°C (а не 270°C, как в Геле-1), сопровождается более существенным падением веса (до 30%), выделением не только молекул CO_2 (44 а.е.м.) и H_2O (18 а.е.м.), но и небольшого количества NO (30 а.е.м.) и NO_2 (46 а.е.м.). Стадии основного высокотемпературного процесса пиролиза/окисления более четко разделены. На первой стадии максимум тепловыделения находится при температуре 315°C, при этом выделяются CO_2 (44 а.е.м.), H_2O (18 а.е.м.) и NO (30 а.е.м.). Вторая стадия имеет максимум тепловыделения при 355°C, выделяются молекулы CO_2 (44 а.е.м.), H_2O (18 а.е.м.), NO (30 а.е.м.) и NO_2 (46 а.е.м.). Форма пиков на кривых ДСК и МС молекул CO_2 (44 а.е.м.) показывает, что эта вторая стадия состоит, в свою очередь, из двух стадий. Минимальная масса твердого продукта равна 14% от исходной массы и наблюдается сразу же после

завершения всех реакций при температуре около 400°C. В диапазоне 400 – 600°C эта масса медленно увеличивается, достигая примерно 14,6% от исходной массы.

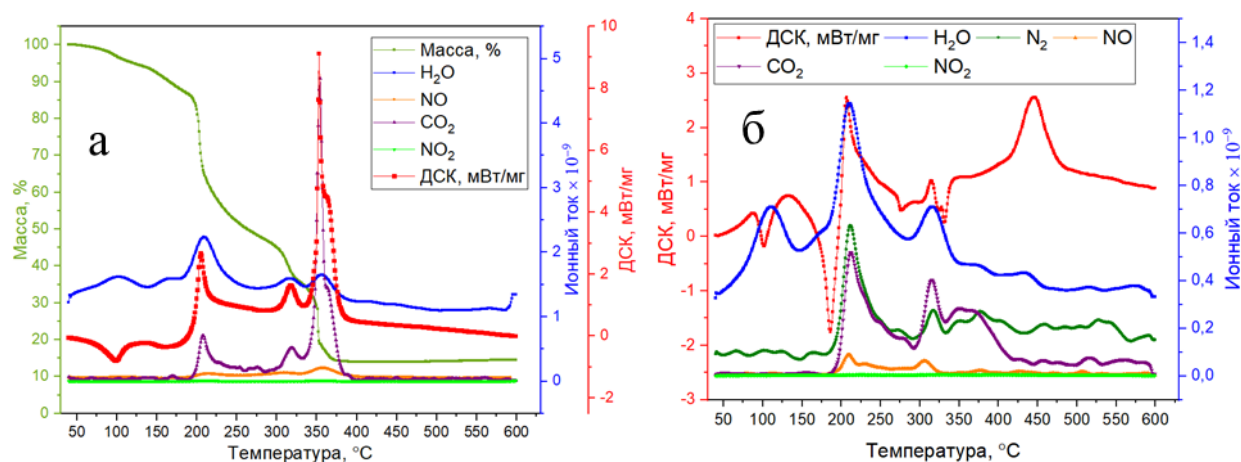


Рисунок 4.10. – Результаты ДСК+ТГ+МС Геля-2 в среде воздуха (а) и аргона (б)

Масса сухого остатка от Геля-2 примерно вдвое меньше, чем остаток от Геля-1, указывает на большее содержание молекул воды и объясняется, очевидно, тем, что он сушился при комнатной температуре и не проходил термообработки, в отличие от Геля-1. Оценки показывают, что в Геле-2 на одну молекулу безводного глицината никеля состава $C_4H_6N_2O_4Ni$ (рисунок 4.6 (IV)) приходится 12 молекул H_2O , а на молекулу состава $C_6H_9N_3O_6Ni$ (рисунок 4.6 (V)) 8 молекул H_2O . Молекулярная масса геля состава $C_4H_6N_2O_4Ni \cdot 12H_2O$ равна $204,7 + 12 \times 18 = 420,7$ а.е.м., а состава $C_6H_9N_3O_6Ni \cdot 8H_2O$ равна $277,7 + 8 \times 18 = 421,7$ а.е.м. Масса сухого остатка для первого состава $0,14 \times 420,7 = 58,8$ а.е.м., второго $0,14 \times 421,7 = 59,0$ а.е.м., что в целом близко к массе атома никеля 58,7 а.е.м. Разница объясняется, видимо, частичным окислением никеля, что добавляет к массе сухого остатка массу атомов кислорода в оксиде. Небольшое увеличение массы продукта, до 14,6%, также связано, по-видимому, с медленным окислением никеля.

При разложении Геля-2 в среде аргона наблюдаются схожие основные эндо- и экзотермические стадии, как и для Геля-1, однако первый экзотермический пик смещается в область более низкой температуры, около 210°C (рисунок 4.10,б). Смещение этого пика по температуре связано, по-видимому, с присутствием большого количества молекул воды в Геле-2.

Процессы сдвига экзотермической реакции связаны с завершением перестроения комплекса и удалением остаточной воды из ближней координационной сферы металла за более длительный период [209], относительно термообработки микросфер за несколько секунд. Соответственно образовавшийся ближний порядок молекул глицината никеля

содержит меньшее количество воды, так как расположены они максимально плотно друг к другу. Нельзя не отметить тот факт, что в случае микросфер образовавшаяся воздушная прослойка внутри микросфер при их синтезе и связанная с этим достаточно высокая пористость, также мешает движению реакционной волны по объёму исследуемого порошка. Анализируя влияние атмосферы среды на съёмку образцов, можно отметить то, что микросферы газопроницаемы, однако внутри у них полно воздуха, проникшего в них во время хранения. Соответственно это негативно сказывается на процесс записи термических эффектов, так как даже за время пребывания их в среде аргона воздух полностью не может быть вытеснен, а предварительная стадия вакуумирования образцов не проводится. При этом необходимо понимать, что использование газа аргона позволяет за счёт более высокой теплопроводности прогревать намного быстрее образец и его приповерхностный слой, в связи с чем кристаллическая вода быстрее испаряется и температура инициирования реакции горения снижается.

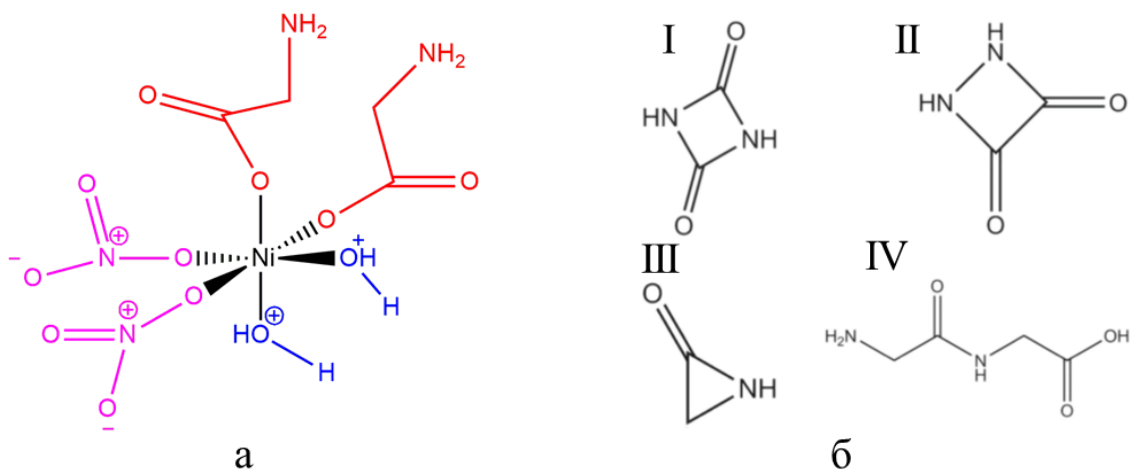
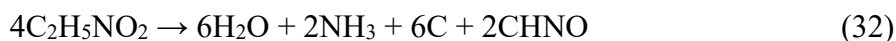


Рисунок 4.11. – а) Условная схема внутрикоординационной сферы глицината никеля в условиях перестроения функциональных групп при изменении внешних параметров (Т, р), б) Промежуточные соединения при разложении глицина: I – Остаток глицина, C₂H₂N₂O₂, 1,3-дiazетин-2,4-дион, 86 г/моль; II – Изомер (рисунок 4.5, б, I), 1,2-дiazетин-3,4-дион, 86 г/моль; III – 2-азиридион, C₂H₃NO, 57 г/моль; IV – Промежуточный димер, глицилглицин, C₄H₈N₂O₃, 132 г/моль

Полученные данные позволяют выдвинуть гипотезу, что в предполагаемом комплексе при повышении температуры происходят различные перемещения функциональных групп (условная схема показана на рисунке 4.11,а). Частично на первых стадиях отщепляется вода, образуя прочную внутрикоординационную сферу с лигандами глицина и нитратными группами. Эти перестроения являются, по-видимому, сложной составляющей всего процесса вплоть до образования конечных продуктов.

При сопоставлении данных ДСК+ТГ+МС геля с литературными данными разложения глицина и гидратированной формой нитрата никеля можно заметить существенные различия в механизмах разложения до конечных продуктов. Это указывает на то, что гель не содержит в себе отдельных молекул или микровключений глицина и нитрата никеля, а данные соединения реагируют в составе сложного комплекса. Действительно, разложение молекул глицина схематически описывается следующим уравнением реакции:



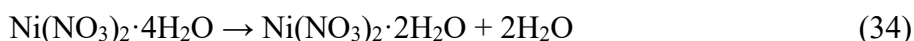
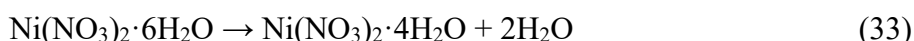
По литературным данным [210] количественной масс-спектрометрии при разложении глицина потеря газообразных продуктов реакции 1,5 моль H_2O и 0,5 моль NH_3 подтверждается потерей массы глицина в 36 г/моль, что составляет всего 10% по содержанию водорода. В качестве интермедиатов выделяют соединения, имеющие углеродный скелет с одной функциональной нитрогруппой, такие как C_4HNO , C_3HNO и C_2HNO , где тройные и двойные связи достаточно богаты углеродом и являются вероятным его выделением по реакции. Это подтверждается исключением этих соединений при расчёте энтальпий образования химических соединений. По реакции образования конечных продуктов и проведением количественной масс-спектрометрии можно утверждать образование фрагмента CHNO (энтальпия образования -280 кДж/моль), который является составом пептидной связи.

К промежуточным соединениям при разложении глицина в базе данных ChemSpider [211] подходят две симметричные молекулы, полностью состоящие из пептидных связей: 1,3-дiazетин-2,4-дион, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 11593418, 86 г/моль, (рисунок 4.5, б, I) или его изомер 1,2-дiazетин-3,4-дион, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, 11383421, 86 г/моль, (рисунок 4.5, б, II). По реакции разложения можно понять, что дефицит водорода такой сильный, что даже мельчайший лактам 2-азиридион, $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$, 57 г/моль, 10574050, (рисунок 4.5, б, III), не может служить остатком.

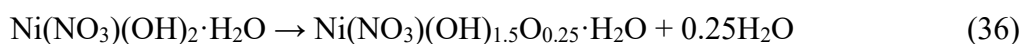
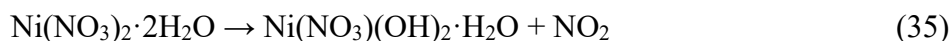
Простейшим путем разложения глицина представляется через процесс димеризации и образования линейного глицилглицина, (рисунок 4.5, б, IV), $T_{\text{пл}} = 255$ °C (что соответствует эндотермическому пику при нагреве глицина) $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$, $H_{\text{f(s)}} = -748$ кДж/моль [212], который распадается на три фрагмента, где отщепляется центральная пептидная связь $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ путем отсечения $\text{NH}_2-\text{C}-\text{H}_2-$ группы с одной стороны и группы $\text{C}-\text{H}_2-\text{COOH}$ с другой. Распад первой группы дает NH_3 и C , второй 2C и $2\text{H}_2\text{O}$, а основным продуктом является производная из пептидной связи CHNO . Этот процесс характерен для димера глицина, в котором находятся атомы углерода, не защищенные

надлежащими боковыми цепями, а представляющие собой простые единицы углеродной цепочки $-C-H_2-$. Этот путь разрыва пептидных связей представляет интерес в контексте возможного синтеза пептидных нуклеиновых кислот (ПНК) [213] через N-2-аминоэтилглицин (АЭГ), $C_4H_{10}N_2O_2$, представляющий собой раскисленный диглицин, $2Gly \rightarrow O_2 + АЭГ$.

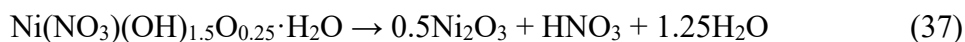
Если же рассматривать как разлагаются гидратированные молекулы нитрата никеля, то этот процесс описан достаточно подробно [214] и представлен системой уравнений реакции. На первой стадии при температурах $43^\circ C$ и $80^\circ C$ происходит отщепление воды от шестиводной молекулы нитрата никеля:



Вторая стадия происходит в диапазоне температур $145^\circ C - 190^\circ C$ и представляет собой этап частичного разложения нитратных групп (окисление и частичная конденсация):



На третьей стадии при температуре $250^\circ C$ происходит неполное разложение гидратированной формы гидроксонитрата никеля до гидратированных форм оксидов никеля (II, III):



Однако если поднять температуру выше $300^\circ C$, то образуется устойчивая форма оксида никеля (II):



Из обоих механизмов разложения отдельных молекул глицина и нитрата никеля можно сделать вывод, что они сильно отличаются от экспериментальной картины, наблюдаемой в данной работе для реакционных гелей. Следовательно, реакционные гели не являются механической смесью глицина и нитрата.

4.3. Нагрев отдельных микросфер реакционного геля в просвечивающем электронном микроскопе

Для прямого наблюдения процесса формирования наночастиц твердого продукта были проведены эксперименты по нагреву отдельных микросфер Геля-1 в колонне просвечивающего электронного микроскопа с одновременным наблюдением микро- и нано-структуры. Для этого отдельные микросферы Геля-1 помещались на специальную

нагревательную печь и нагревались со скоростью 100 °С/мин до температуры 600°С. Изменения, происходящие в процессе нагрева, непрерывно фиксировались в формате видеофайла mp4.

На рисунке 4.12 (а) показана одна такая микросфера, а на рисунке 4.12 (б) фрагмент её поверхностного слоя и картина дифракции электронов. Видно, что микросфера имеет однородную аморфную структуру. В процессе нагрева этой микросферы наблюдается кристаллизация наночастиц, а на электронограмме появляются рефлексы отдельных кристаллитов никеля (рисунок 4.12,в). Изображение с большим увеличением (рисунок 4.12,г) показывает, что выпавшие нанокристаллы никеля имеют размеры в диапазоне 5 – 10 нм. Кристаллизация наночастиц никеля наблюдалась спонтанно по всей поверхности микросферы, что привело к образованию каркаса.

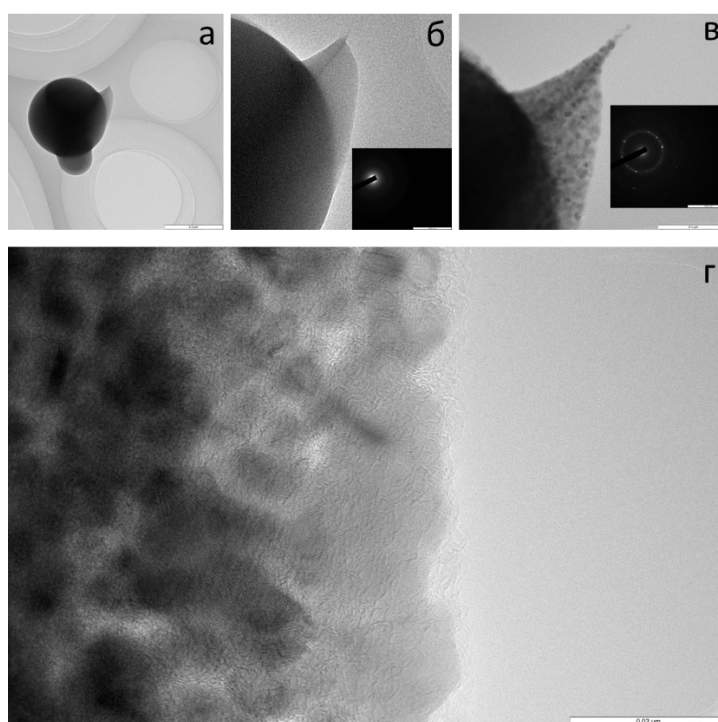


Рисунок 4.12 – Эволюция наноструктуры микросферы реакционного геля в процессе нагрева в ПЭМ: исходная микросфера (а) и ее фрагмент (б), тот же фрагмент после нагрева (в), наноструктура поверхностного слоя микросферы после нагрева (г)

Дополнительно были проведены эксперименты с медленным нагревом реакционных микросфер со скоростью 10 °С/мин до температуры 600°С (рисунок 4.13). По микрофотографиям эволюции микросферы в ходе данного эксперимента можно наглядно подтвердить, что после прохождения волны кристаллизации по поверхности микросферы реакционного геля происходит уменьшение её диаметра с 2,3 мкм до 1,7 мкм и формируется сферический каркас из никелевых наночастиц. Проведённый эксперимент подтверждает факт уменьшения размера реакционных микросфер в ходе формирования полых

металлических микросфер никеля (в том числе при пролёте через высокотемпературную зону трубчатой печи).

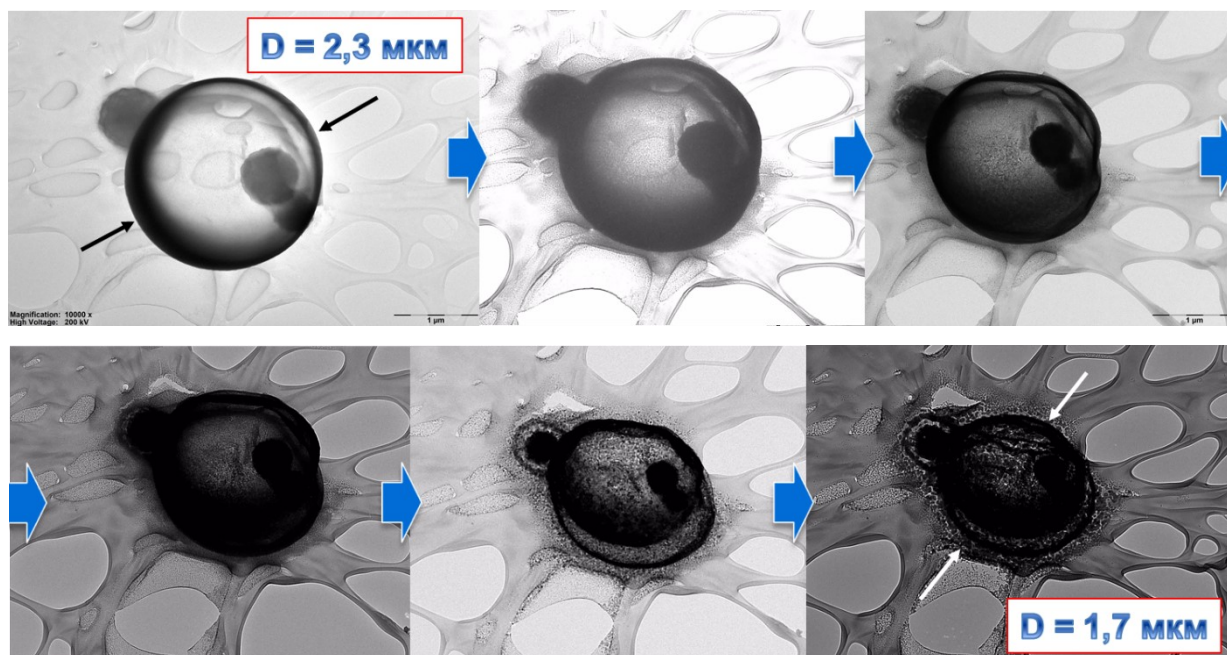


Рисунок 4.13 – Эволюция наноструктуры микросферы геля в процессе нагрева в ПЭМ

Также были проведены эксперименты по воздействию направленного высокоэнергетического электронного пучка на реакционную микросферу в колонне просвечивающего электронного микроскопа, однако при этом пучок насквозь пронизывал реакционную микросферу и не вызывал инициирования экзотермической реакции с дальнейшей кристаллизацией наночастиц продукта.

Таким образом, на основании полученных в данной работе результатов и сравнения их с литературными данными можно заключить, что при смешении исходных реагентов и проведении процесса «сушки», образуется гелеобразный комплекс глицината никеля с рентгено-аморфной структурой (молекулярные группы горючего и окислителя перемешаны на атомном уровне), который при продолжительной выдержке на воздухе способен закристаллизовываться в супрамолекулярную структуру. Это заключение позволяют объяснить следующие экспериментальные факты:

а) Реакционный гель способен к экзотермическому распаду даже в инертной атмосфере аргона или в вакууме, при отсутствии внешнего окислителя – газообразного кислорода, хотя выделяемая при этом теплота меньше, чем при горении в воздухе.

б) При разложении геля выделяются наночастицы никеля, подобно выделению наночастиц углерода при разложении известных энергетических материалов, например,

нитроглицерина или тринитротолуола. В традиционных ВВ нитрат-анионы присоединены к атомам углерода, в нашей гипотетической молекуле – к атому никеля.

в) При комнатной температуре реакционный гель медленно кристаллизуется, формируя четко выраженную кристаллическую структуру одной или нескольких фаз, не совпадающую ни с исходными кристаллогидратом $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ни с безводным нитратом $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, ни с глицином, ни с каким либо другим соединением, представленным в базе данных PDF-2. Этот процесс можно соотнести, например, с кристаллизацией нитроглицерина, который при температуре ниже $13,5^\circ\text{C}$ кристаллизуется в стабильную ромбическую, а ниже $2,8^\circ\text{C}$ – в метастабильную триклинную структуру.

г) Реакционный гель образуется из густой вязкой жидкости сначала в аморфной форме, что также позволяет провести аналогию с органическими нитратами типа нитроглицерина, который представляет собой маслянистую жидкость (в нормальных условиях), склонную к переохлаждению и стеклованию.

4.4. Температурно-временные режимы процесса в трубчатом реакторе

Объемная скорость потока газа-носителя с каплями аэрозоля через цилиндрический канал трубчатой печи, измеряемая по расходу газа при комнатной температуре, составляет 1 – 4 л/мин. Разделив эту величину на площадь сечения канала (внутренний диаметр 4,5 см, площадь сечения $S = 15,9 \text{ см}^2$), получаем значения линейной скорости движения газа через трубчатый реактор 1,05 – 4,19 см/с, которые соответствуют комнатной температуре T_0 . Если реактор разогрет до заданной температуры T , а газ-носитель прогревается до этой же температуры и расширяется, линейная скорость потока газа увеличивается в T/T_0 раз (закон Менделеева-Клапейрона), то есть при температуре реактора $1000^\circ\text{C} = 1273 \text{ K}$ скорость может достигать примерно 18 см/с. Объем газа и, следовательно, линейная скорость его потока может возрасти также за счет испарения капель раствора и выделения газообразных продуктов реакции. Как отмечалось в Главе 2, максимальная производительность ультразвукового распылителя достигает 6 мл/мин. Следовательно, при расходе газа 4 л/мин концентрация капель тумана в нем составит 1,5 мл/л. Пренебрегая сухим остатком (твердым продуктом) и полагая, что вся масса капель переходит в пар H_2O (г), легко рассчитать, что к одному молю газа в результате испарения добавляется не более 1,85 моля водяного пара. Объем газовых продуктов реакции можно оценить из уравнения (2): на 1 моль нитрата по этому уравнению образуется 7,7 молей газовых продуктов ($2,7\text{CO}_2 + 3,3\text{H}_2\text{O} + 1,7\text{N}_2$). В экспериментах использовался раствор, в литре которого содержалось 0,5 моля нитрата никеля и 0,5 моля глицина. Учитывая, что содержание капель раствора в газе-носителе составляло 1,5 мл/л, легко рассчитать, что к одному молю аргона в результате реакционного

газовыделения может добавиться 0,13 молей газовых продуктов. Таким образом, суммарный объем газопаровой смеси, протекающей трубе, может возрасти в $1+1,85+0,13 = 2,98$ раз, и линейная скорость протока газовой-паровой смеси может возрасти еще почти в три раза и достигнуть максимального значения ~ 50 см/с.

Рассчитаем число Рейнольдса для максимально возможного значения скорости по формуле:

$$Re = \frac{uD}{\nu}, \quad (40)$$

где u – линейная скорость газа в канале, D – внутренний диаметр канала, ν – кинематическая вязкость газа. Для приближенной оценки подставляем значения $u = 0,5$ м/с; $D = 0,045$ м; $\nu = 12,8$ м²/с (кинематическая вязкость аргона) и получаем $Re \approx 0,002$. Столь малое значение однозначно указывает на то, что движение газа и частиц должно иметь ламинарный характер, без завихрений.

Моделирование распределения температуры в потоке газа было проведено с использованием вычислительной платформы открытого доступа OpenFOAM (англ. Open Source Field Operation And Manipulation), предназначенной для решения задач механики и гидродинамики сплошных сред [215]. Полученные результаты представлены на рисунках 4.14 и 4.15. Исходные данные для проведения расчетов были следующие: длина трубы 70 см, диаметр 4.5 см, $r_{\text{капли}} = 2$ мкм, $L_{\text{г-г}} = 22$ мкм, $C_{\text{аэрозоль}} = 4217$ Дж/(кг·град), $\rho_{\text{раствора}} = 1,142$ кг/м³, $q = 0.8$ Вт/(м×град), $C_{\text{газа}} = 1000$ Дж/(кг·град), $\rho_{\text{газа}} = 1,2$ кг/м³, $q_{\text{газа}} = 0,02$ Вт/(м×град), $E_a = 250$ кДж/(моль), $Q_{\text{реакции}} = 280$ Дж/кг, $K_{\text{реакции}} = 10^{11}$ 1/с.

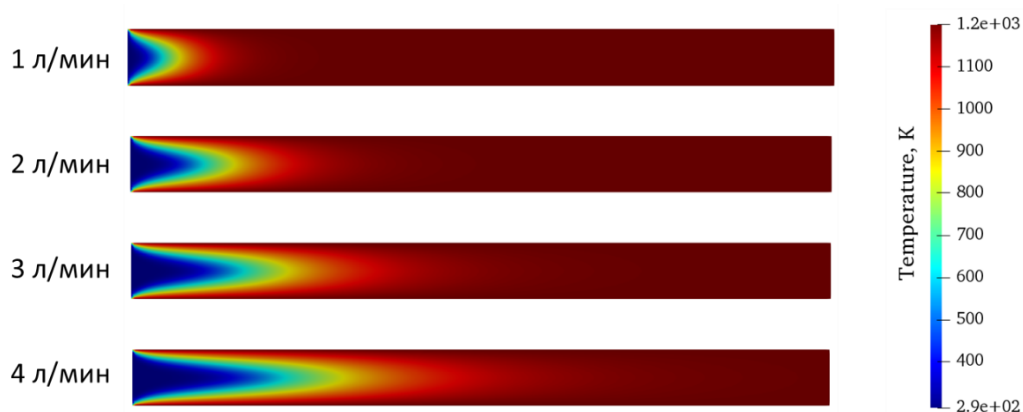


Рисунок 4.14. – Двумерное моделирование температурного поля в трубе при различных потоках газа

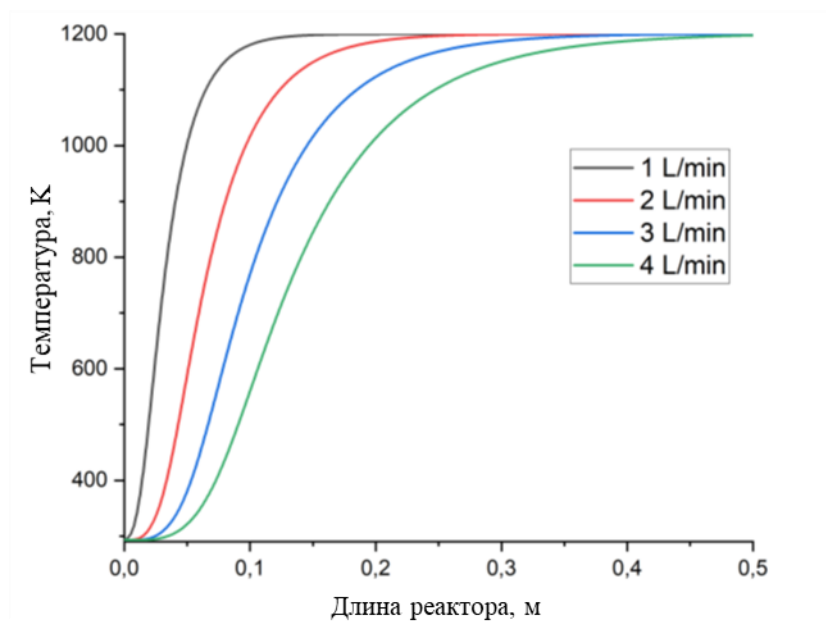


Рисунок 4.15. – Расчетные профили температуры вдоль оси цилиндрической трубы

Прямые наблюдения и макро-видеосъемка объема трубчатого реактора показали более сложный характер движения аэрозоля по сравнению с теоретическими представлениями. На рисунке 4.16. показаны кадры момента начала подачи аэрозоля в реактор (а) и установившегося режима (б). Видно, что на входе в разогретый канал образуются конвективные вихри. Они вызваны тем, что поступающий газ-носитель (аргон) и капли аэрозоля вначале имеют комнатную температуру. При входе в горячий канал холодный и плотный газ вместе с каплями вначале распространяются по его нижней части, но затем быстро прогреваются и возникает естественная конвекция, вихри которой видны в начальной части канала. За счет конвекции происходит быстрое перемешивание и прогрев газа, и в оставшейся части канала течение близко к ламинарному. Схематически это представлено на рисунке 4.17. Наличие вертикальных потоков объясняет некоторый перепад температуры по диаметру канала, который показали термопарные измерения, что было отмечено в Главе 2.

Температурно-временной режим для каждой капли аэрозоля можно приближенно представить, основываясь на измеренном распределении температуры по длине трубы и рассчитанной скорости потока, как показано на рисунке 4.18.

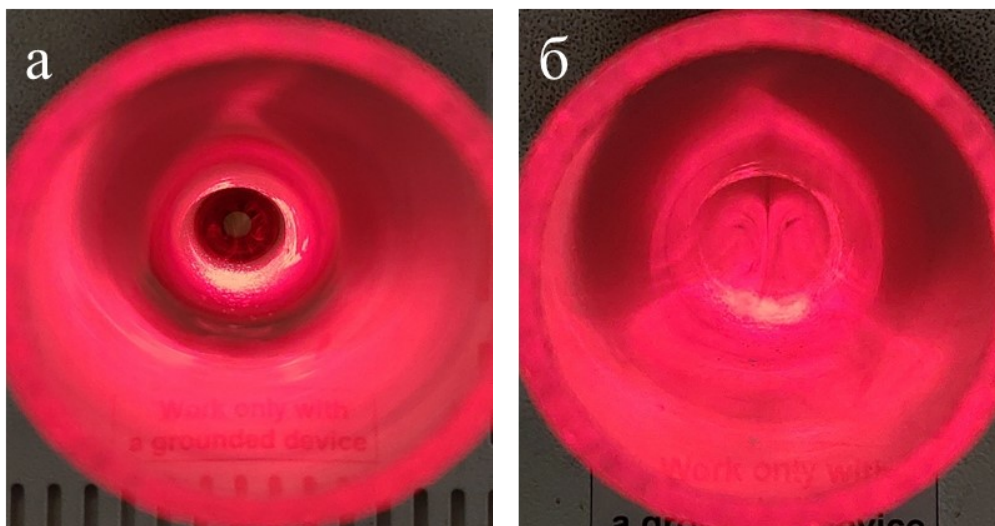


Рисунок 4.16. – Фотография видеокadres начала подачи аэрозоля в реактор (а) и установившегося режима (б). Съемка со стороны выходного отверстия вдоль оси цилиндрического кварцевого канала реактора

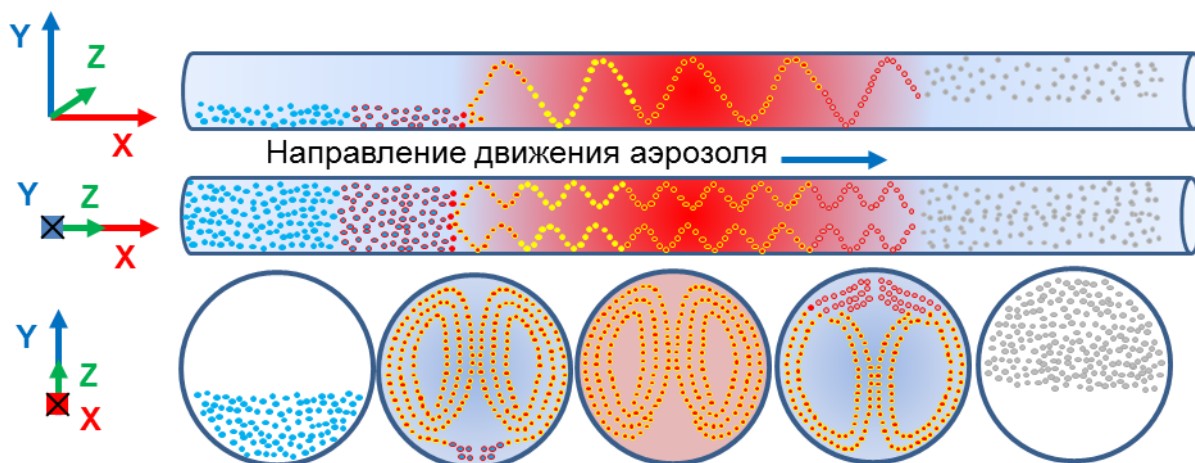


Рисунок 4.17. – Схема движения аэрозоля в канале трубчатого реактора

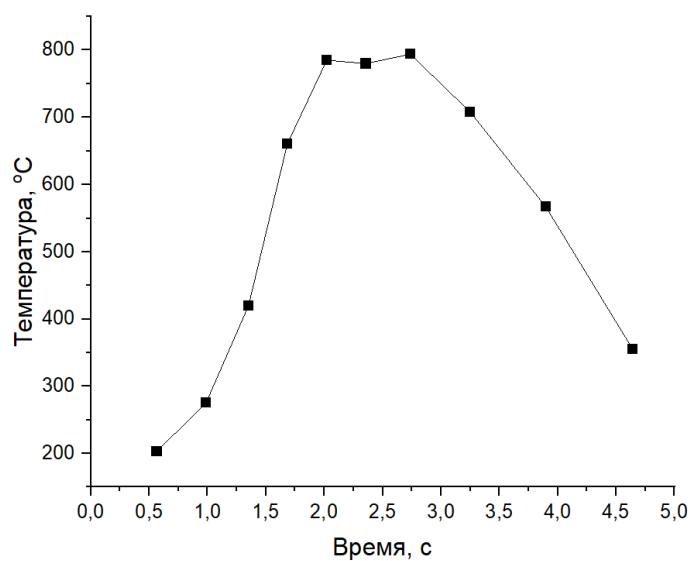


Рисунок 4.18. – Температурно-временной режим процесса

Рассчитанные (рисунок 4.15) и измеренные термопарой (рисунок 4.18) профили температуры вдоль длины канала реактора хорошо согласуются и показывают, что зона нарастания температуры в канале реактора имеет длину от 15 до 20 см. Обозначим зависимость температуры вдоль реактора $T(x)$, начальную температуру газа на входе в реактор T_0 , объемный расход газа (имеющего начальную температуру) $v_0 = const$. Тогда скорость движения микрообъема газа, разогретого до температуры T , равна (с учетом теплового расширения по уравнению Менделеева-Клапейрона):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_0 T(x)}{ST_0}. \quad (41)$$

Интегрируя это уравнение в области разогрева от $x = 0$ до $x = L_T$, где L_T – длина участка прогрева, получаем время прохождения этого участка t_T :

$$t_T = \frac{ST_0}{v_0} \int_0^{L_T} \frac{dx}{T(x)}. \quad (42)$$

Зависимость $T(x)$ можно приблизительно представить линейной функцией:

$$T(x) = T_0 + \frac{T - T_0}{L_T} x; \quad (43)$$

в этом случае из уравнения (42) после интегрирования имеем

$$t_T = \frac{SL_T T_0}{v_0(T - T_0)} \ln \frac{T}{T_0}. \quad (44)$$

Подставляя в эту формулу типичные параметры эксперимента $S = 15,9 \text{ см}^2$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $L_T = 20 \text{ см}$, $v_0 = 67 \text{ см}^3/\text{с}$ (соответствует газовому потоку 4 л/мин), $T = 1073 \text{ К}$, получаем приближенное время разогрева равным $t_T = 2,3 \text{ с}$. Это время обратно пропорционально газовому потоку, следовательно, оно увеличивается при уменьшении скорости потока газаносителя. Сопоставим полученную оценку величины t_T с другими характерными временами процесса. Время выравнивания температуры внутри капли, то есть время тепловой релаксации, может быть оценено как $\tau_T \approx r^2/a \sim 10^{-5} \text{ с} = 10 \text{ мкс}$ ($r \sim 1 \text{ мкм}$ – радиус капли, $a \sim 0,001 \text{ см}^2/\text{с}$ – примерная температуропроводность раствора). Выравнивание концентраций внутри этой же капли происходит за время $\tau_T \approx r^2/D \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ с} = 2 \text{ мс}$ ($D \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии в жидкости). Таким образом, характерные времена тепловой и диффузионной релаксации, то есть выравнивания температуры и концентраций внутри капли, намного (на 3-5 порядков!) меньше времени прохождения газо-аэрозольного потока через зону разогрева в реакторе. Это позволяет записать упрощенное уравнение нагрева сферической капли или частицы конвективным и лучистым тепловыми потоками в виде:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 c \rho \frac{dT}{dt} = 4 \pi r^2 [\alpha(T_g - T) + \varepsilon(T_w^4 - T^4)], \quad (45)$$

или

$$\frac{dT}{\alpha(T_g - T) + \varepsilon(T_w^4 - T^4)} = - \frac{3}{c \rho r} dt, \quad (46)$$

где c – теплоемкость раствора, ρ – его плотность, α и ε – коэффициенты теплоотдачи для конвективного и лучистого теплообмена, соответственно; T_g – температура газа, T_w – температура горячей стенки канала. Пренебрегая лучистым теплообменом, легко получить формулу для оценки времени разогрева капли от начальной температуры T_0 до некоторой температуры T :

$$t_h = \frac{c\rho r}{3\alpha} \ln \frac{T_g - T_0}{T_g - T}. \quad (47)$$

Точные численные оценки затруднительны вследствие неопределенности реальных коэффициентов теплообмена, наличия процессов испарения воды и газовой выделения, а также возможных тепловых эффектов сложных реакций в каплях раствора или микросферах реакционного геля. Однако учитывая малые размеры капли, принимая типичное значение коэффициента теплообмена между конденсированной фазой (жидкость, твердое тело) и неподвижным газом $\alpha \sim 10 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$, принимая температуру газа равной 1000 К, получаем, что капля водного раствора радиусом 1 мкм нагреется от комнатной температуры 298 К до точки кипения 398 К за время $t_h \sim 0,02$ с. Микросфера металлического никеля того же размера нагреется до температуры 900 К за время порядка 0,3 с. Оценка скорости испарения для каплей воды диаметром 5 мкм при условиях низкой влажности, проведенная по методикам [216, 217] для комнатной температуры (20°C) дают значения $\sim 10^3 \text{ мкм}^2/\text{с}$ (скорость уменьшения поверхности капли). Следовательно, капля полностью испаряется за время $\sim 0,1$ с. Таким образом, характерные времена нагрева капли/микросферы, выравнивания температуры и концентраций внутри капли, испарений капли намного меньше времени разогрева газа и микросферы при прохождении зоны прогрева трубчатого реактора. Можно сделать вывод, что капли/микросферы находятся в тепловом квазиравновесии с окружающим газом, то есть в каждый момент времени температура аэрозольной микросферы близка к температуре газа, а температура внутри микросферы однородна.

4.5. Формирование микросфер реакционного геля в трубчатом реакторе

Как отмечалось ранее, при температуре трубчатого реактора менее 500°C микросферы металлического никеля не образуются, а на выходе из реактора обнаруживается микросферический порошок серо-зеленого цвета (Гель-1, см. рисунок 4.8,а). Он состоит из сферических микросфер диаметром 0,5 – 2,5 мкм, микрофотографии которых были приведены на рисунке 4.1. Разрезав эти микросферы с помощью сфокусированного ионного пучка, можно увидеть, что большинство микросфер имеет полость внутри, как показано на рисунке 4.19, а,б. Толщина стенок полых микросфер

варьируется в диапазоне 50 – 200 нм, стенки имеют практически беспористую нанозернистую структуру.

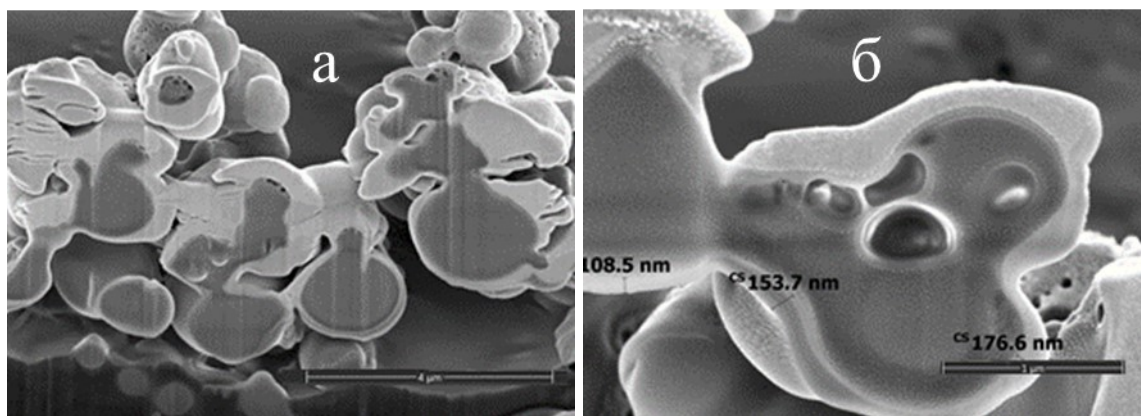


Рисунок 4.19 – Микрофотографии микросфер реакционного геля, полученных в результате прохождения аэрозоля через трубчатую печь, нагретую до 400°C

Прикосновение к слою этого синтезированного порошка нагретой металлической проволокой на воздухе инициирует в нем волну горения. При горении исходная рентгеноаморфная структура переходит в кристаллическую (рисунок 4.20), а микросферы порошка сливаются и образуют твердый пористый продукт тёмно-серого цвета, микроструктура которого представлена на рисунке 4.21. РФА продуктов сгорания показал, что они представляют собой смесь металлического Ni и монооксида никеля NiO (рисунок 4.20). Размер ОКР фазы оксида составляет 60 ± 9 нм, металлического Ni 82 ± 12 нм.

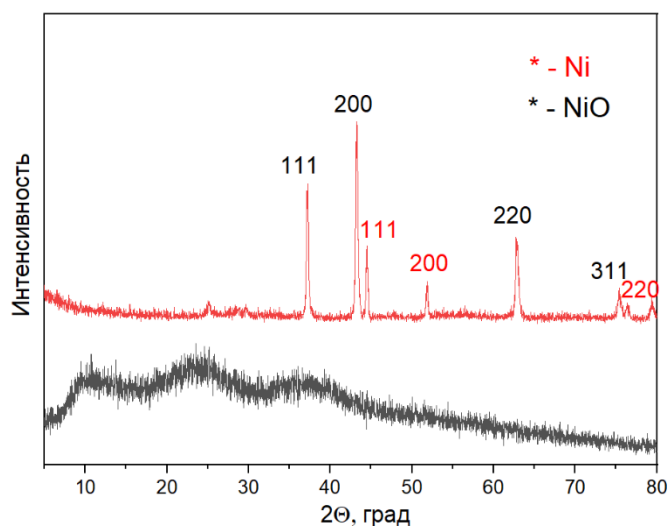


Рисунок 4.20 – Рентгенограммы порошка реакционного геля, полученного при температуре 400 °С и продуктов сгорания, полученных после зажигания этого порошка

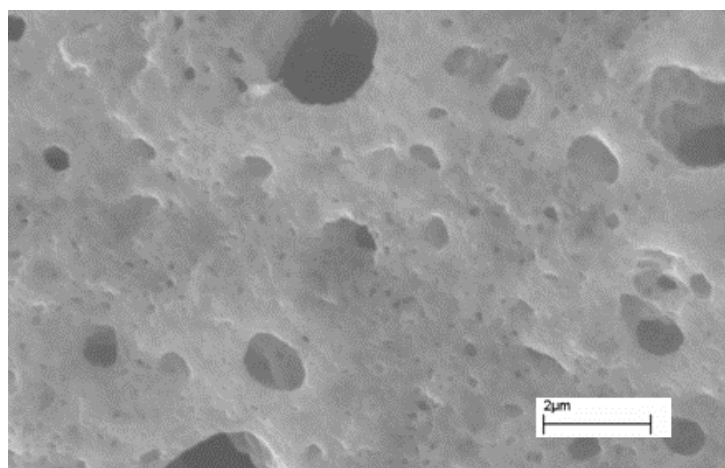


Рисунок 4.21 – Микрофотография продукта сгорания слоя порошка реакционного геля.

4.6. Динамика фазообразования при горении микросферического порошка реакционного геля

Характер горения слоя порошка реакционного геля (Гель-1) позволил применить метод динамического рентгенофазового анализа (ДРФА) для исследования *in situ* процесса фазообразования [218]. Процедура подготовки и исследование микросферического порошка реакционного геля описаны в Главе 2.

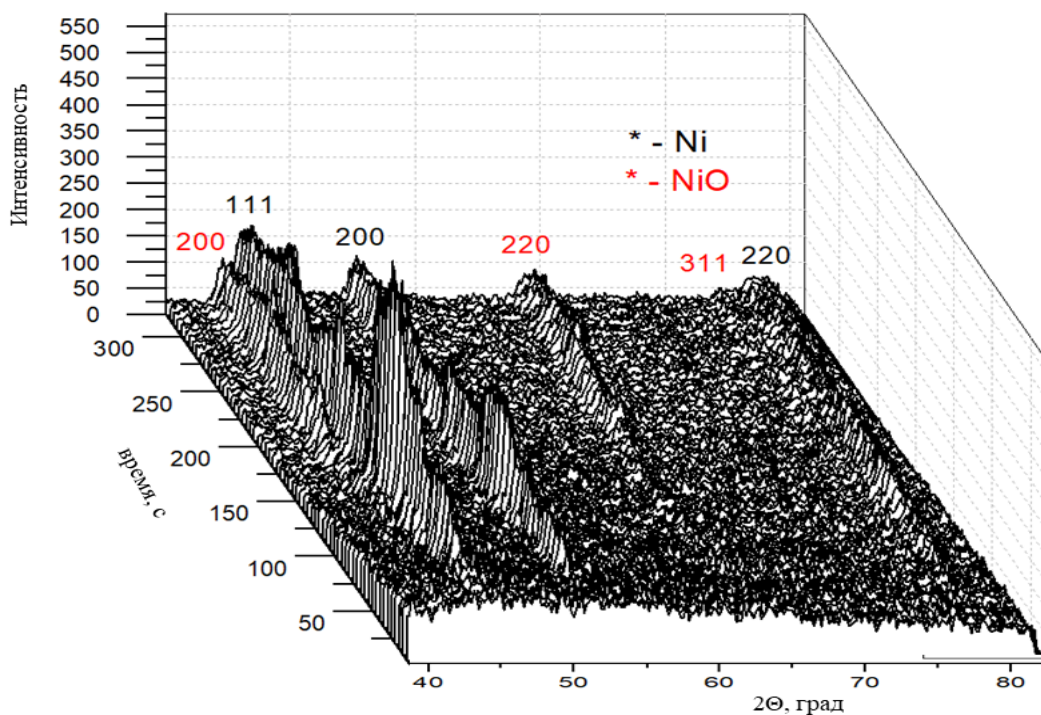


Рисунок 4.22 – Динамический рентгенофазовый анализ процесса горения слоя порошкового реакционного геля на воздухе

Результаты, представленные на рисунке 4.22, показывают, что первой кристаллической фазой, которая образуется во фронте горения, является металлический никель. На рентгенограммах появляются пики ГЦК-фазы Ni (111), (200) и (220). Затем, через 50 – 70 с, интенсивность этих пиков уменьшается, и появляются пики (200), (220) и (311) фазы β -NiO ОЦК структуры типа NaCl. Такая последовательность фазообразования связана с тем, что непосредственно в волне горения имеется избыток горючего, что способствует формированию локальной восстановительной или нейтральной газовой среды, поэтому в этой области образуются наночастицы металлического никеля. Затем эти частицы вступают в реакцию с окружающим воздухом и окисляются.

4.7. Механизм формирования полых тонкостенных микросфер никеля

Обобщая результаты приведенных выше экспериментальных исследований и расчетов, можно предложить следующий механизм формирования полых тонкостенных микросфер при прохождении капель раствора в виде аэрозоля через трубчатый реактор.

- 1) При растворении нитрата никеля в воде происходит электролитическая диссоциация, фрагменты молекул нитрата Ni^{2+} , NO_3^- , NiNO_3^+ , NiOH^+ перемешиваются на атомном уровне с молекулами растворенного глицина и глицинат-ионами $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, образуют водородные связи и комплексы. Затем с помощью ультразвука водный раствор диспергируется на капли диаметром около 2 мкм, и образовавшийся аэрозоль (туман) с потоком инертного газа-носителя поступает в трубчатую печь.
- 2) В зоне прогрева трубчатой печи вода из капель начинает испаряться, в результате чего концентрация растворенных в ней веществ повышается. Когда концентрация достигает предела растворимости, растворенные вещества выпадают в осадок в виде наноразмерных твердых частиц реакционного комплекса. Но в осадок выпадают не исходные нитрат никеля и глицин, а новое соединение, которое образовалось в результате взаимодействия фрагментов молекул этих веществ. При стехиометрическом коэффициенте $\varphi=2$ на один ион Ni^{2+} в растворе приходится чуть больше 2-х глицинат-ионов $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2^-$ (точнее, 2,22 глицинат-иона) и два нитрат-иона NO_3^- . Рассмотрим возможные соединения, которые могут образовывать твердый осадок в микрокаплях раствора. Во-первых, двухвалентный атом никеля может присоединить один-два-три глицинат-иона. При этом образуется ди- три- глицинат никеля, структура которого изучалась в ряде работ [198 – 203]. Приведенные данные по кристаллической структуре этого соединения не совпадают

с данными рентгеноструктурного анализа нашего реакционного геля (рисунок 4.2 г, Таблица 4.1). Во-вторых, Ni^{2+} может создать связь с нитрат-ионами и образовать нитрат никеля при удалении воды из координационной сферы, но, как отмечалось ранее, кристаллов нитрата в реакционном геле также не обнаружено. В-третьих, Ni может присоединить от одного до 6 нитрат-ионов и такое же количество глицинат-ионов, образуя новое энергетическое соединение. По правилам химической номенклатуры это соединение вероятно будет называться нитроглицинат никеля, описание его структуры пока отсутствует в литературе, однако есть первые упоминания его получения [219 – 221]. В-четвертых, оставшиеся в избытке нитрат- и глицинат-ионы могут образовать химическую связь между собой. При этом образуется химическое соединение, относящееся к классу монокарбоновых кислот, известное как N-нитроглицин (2-нитроглицин, 2-амино-2-нитроэтановая кислота, α -амино- α -нитроуксусная кислота), структура молекулы которого представлена на рисунке 4.23. [222, 223]. Таким образом, наиболее вероятным составом выпадающих в осадок наночастиц можно считать смесь нитроглицината никеля с брутто-формулой $C_2H_{13}O_8N_2Ni$ с монодентатным лигандом, отдельных глицинатов никеля или их смеси с брутто-формулами $C_2H_{11}NO_6Ni$, $C_4H_{10}N_2O_6Ni$ и $C_6H_9N_3O_6Ni$, а также N-нитроглицин. Не исключено также присутствие других органических соединений и молекул воды, образующих кристаллогидраты. Эти молекулы в форме поликристаллических наночастиц формируют рентгеноаморфный реакционный гель.

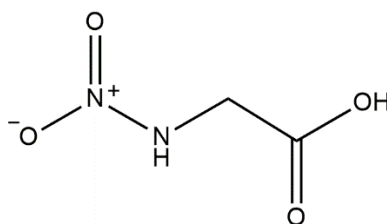


Рисунок 4.23. – Структурная формула N-нитроглицина

- 3) Выпадающие из раствора наночастицы поликристаллов реакционного геля концентрируются на поверхности капли, с которой происходит испарение воды и формируется максимальная концентрация растворенных веществ. При этом образуются полые микросферы, так как скорость химической реакции образования комплекса на поверхности намного быстрее, чем диффузия, что и приводит к градиенту концентрации, который намного выше на поверхности, чем в центральной области капли. Постепенно, по мере удаления воды, диаметр капли уменьшается,

количество наночастиц на ее поверхности растет, и они формируют жесткий каркас в виде пористого сферического слоя на поверхности, как схематично показано на рисунке 4.24. В дальнейшем испарение воды происходит через этот пористый слой, внешний диаметр которого не изменяется, а толщина растет. Так образуются сферические частицы реакционного геля, полые внутри.

- 4) По мере дальнейшего повышения температуры начинается разложение гелевой оболочки, выделяются газообразные продукты CO_2 , H_2O , N_2 , CO , NO и др., выпадают наночастицы Ni (при $\phi \geq 2$) или NiO (при $\phi < 2$). В это время диаметр полый оболочки может уменьшиться или увеличиться примерно в 1,5 – 2 раза. Увеличение вероятно можно связать с действием давления газовых продуктов и свойственно в основном микросферам меньшего диаметра, где концентрация реакционной смеси в оболочке достаточно высока, а соответственно и толщина оболочки существенно больше относительно её диаметра. Уменьшение же диаметра микросфер можно наблюдать у микросфер большего диаметра, несмотря на интенсивную газификацию, если она не приведёт к их повреждению, так как в оболочке таких микросфер концентрация исходных реагентов реакционной смеси низкая, что и способствует сближению образующихся наночастиц конечной фазы при экзотермической реакции. При этом необходимо подчеркнуть, что в двух случаях наблюдается уменьшение толщины оболочки.

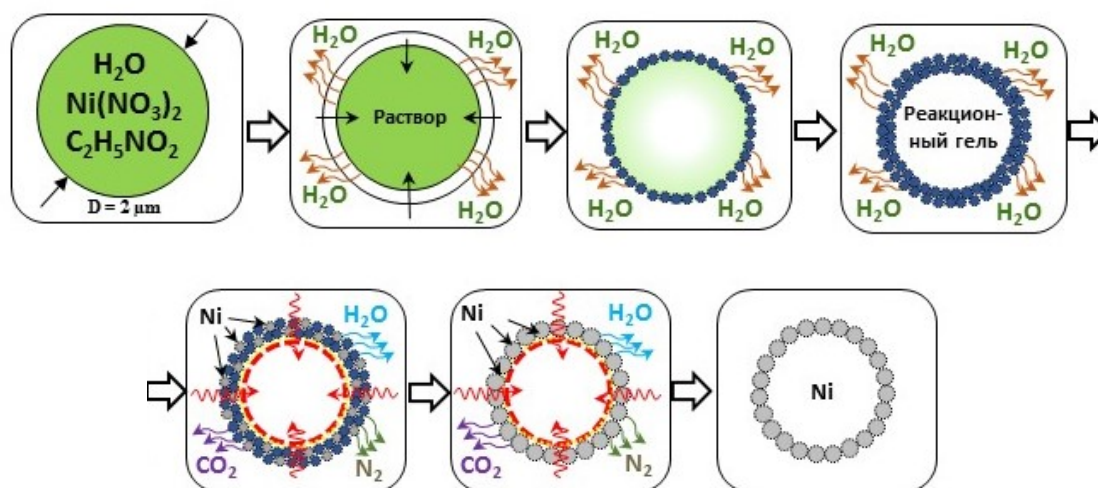


Рисунок 4.24 – Схема эволюции капли реакционного раствора и формирования полый микросферы

Важно подчеркнуть, что рассмотренный механизм применим только к микроскопическим каплям раствора. Благодаря малым размерам, как показано выше, выравнивание температуры происходит очень быстро, реакция и образование твердых

продуктов происходят равномерно во всех точках капли или наночастиц геля. Когда размер капли или наночастиц геля увеличивали хотя бы до миллиметра, наблюдалось локальное воспламенение, возникал фронтальный режим горения и продукт образовывался в виде пористых столбиков, слоев или объемного материала со структурой губки.

Эксперименты показывают, что диаметр образовавшихся микросфер (0.3 – 5.0 мкм) намного превышает толщину их стенок (0.02 мкм), следовательно, наночастицы твердого продукта кристаллизовались из раствора вблизи поверхности капли, когда капли были еще относительно большими (рисунок 4.24). Предполагая, что весь содержащийся в растворе никель (ионы никеля) $m_{\text{капля}} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{\text{sol}} c_{\text{Ni}}$, переходит в поверхностный металлический слой микросферы без потерь на газификацию $m_{\text{сферы}} = 4\pi R^2 d \rho_{\text{Ni}}$, толщину стенки сферы легко оценить по формуле:

$$d \approx \frac{c_{\text{Ni}} \rho_{\text{sol}}}{6 \rho_{\text{Ni}}} D, \quad (48)$$

где d – толщина стенки, ρ_{sol} и ρ_{Ni} – плотности раствора и металлического никеля, соответственно, D – диаметр капли насыщенного раствора, в момент начала выпадения твердых наночастиц. Концентрация никеля в исходном растворе составляла 0.016, плотность раствора 1.14 г/см³, плотность никеля $\rho_{\text{Ni}} = 8,902$ г/см³, следовательно,

$$d \approx 3.42 \cdot 10^{-4} D \quad (49)$$

Например, при размере микросферы 1 мкм, толщина стенки может быть около 30 нм. Данная оценка является приближенной, так как точно не известна концентрация никеля в растворе и размер капли в момент формирования слоя наночастиц на поверхности капли. Тем не менее, результаты микроскопических измерений, представленные на рисунке 4.25, показывают удовлетворительное согласие оценок по формуле (35) с экспериментом. Если принять, что диаметр капли в момент реакции с выпадением твердого продукта приблизительно равен диаметру получившейся в результате реакции полый микросферы реакционного геля, то основная масса капель имела диаметры в диапазоне 0,7 – 3,0 мкм. Расчет по формуле (35) дает толщину стенок 25 – 100 нм, что неплохо согласуется с результатами измерений, представленными на рисунок 4.25,б.

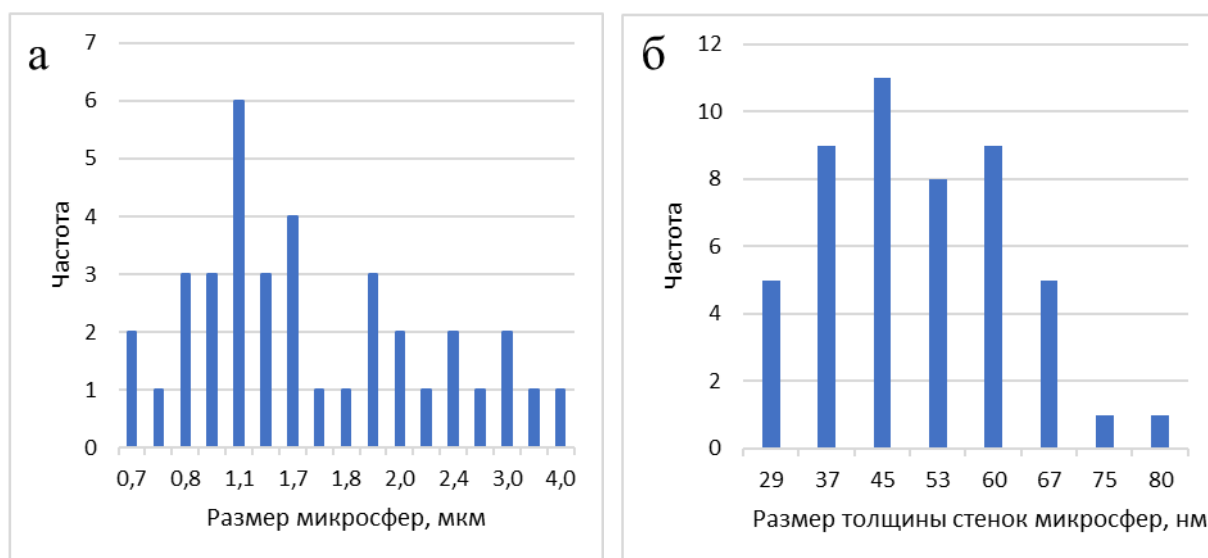


Рисунок 4.25 – Гистограмма распределения, (а) насыпных микросфер и (б) толщины стенок насыпных микросфер, измеренных по микрофотографиям СЭМ

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос, почему наночастицы твердого продукта остаются на поверхности капли, не перемещаясь внутрь ее под действием поверхностного натяжения или вследствие броуновского движения. Одно из объяснений этого процесса, на наш взгляд, состоит в том, что концентрированный раствор плохо смачивает твердый реакционный гель. Простые дополнительные эксперименты подтвердили это. Полученный при температуре 400°C порошок Геля-1 лежит на поверхности раствора и скатывается с искривленной поверхности капли того же раствора, а если каплю раствора поместить на поверхность горизонтального слоя порошка, то она остается лежать на поверхности, не впитываясь и не растекаясь. Таким образом, даже если наночастицы твердого продукта образуются внутри капли, они выталкиваются на ее поверхность капиллярными силами.

4.8. Механизм консолидации полых тонкостенных микросфер никеля при электроискровом плазменном спекании

4.8.1. Определение прочности микросфер

Важной задачей перед оценкой прочности высокопористых материалов из полых микросфер металлического никеля являлась оценка прочности единичных полых микросфер. Для изучения механического поведения полых микросфер никеля при приложенных нагрузках, в колонне ПЭМ были проведены испытания на сжатие *in situ*, чтобы непосредственно выявить механизмы деформации микросфер. Измерения могут иметь два источника погрешности: разброс, связанный с точностью датчика силы и

смещения, и разброс из-за геометрических параметров полых сфер, вызванных производственным процессом. При динамическом сжатии измерение оценивается как 95% точное. Геометрические значения полых сфер очень важны, так как сферичность полых сфер не является идеальной. Также сила деформации сильно зависит от ориентации сферы между пластинами.

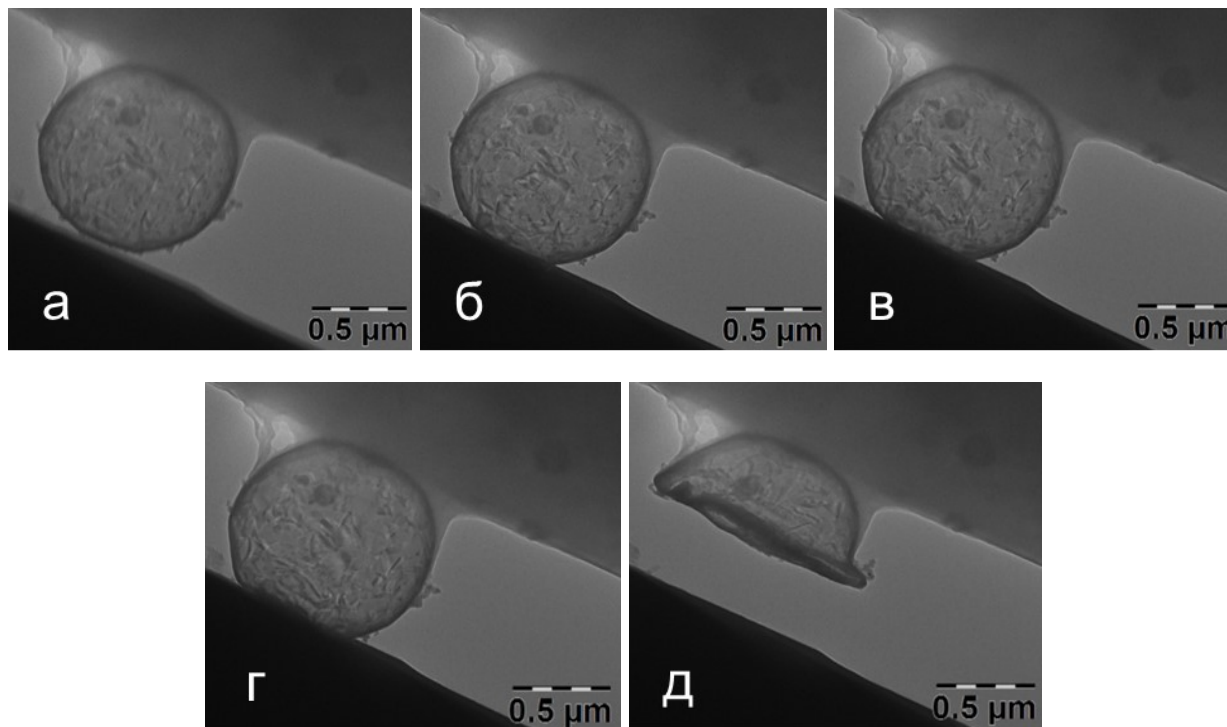


Рисунок 4.26 – Сдавливание полый микросферы металлического никеля размером 1000 нм. а – до сдавливания, б – в процессе нагрузки, в – достижение предела упругости, г – пластическая деформация микросферы, д – после сдавливания

На рисунке 4.26 показаны изображения одной микросферы в процессе её сдавливания по ходу времени. Во время первичного контакта микросфера испытывает упругую деформацию (рисунок 4.26,б), после снятия которой микросфера возвращается в исходное состояние, т.е. микросфера себя ведёт в качестве упругого шара и модель описания деформации сферы по теории Герца вполне применима. Если наноиндентор по мере своего движения не останавливать (рисунок 4.26,в), то за счёт деформации площадь контакта между микросферой и стенкой возрастает, а микросфера при этом сминается (рисунок 4.26,д).

На рисунке 4.27 показаны кривые напряжение-деформация при испытаниях на сжатие полых микросфер никеля различных диаметров. Для всех значений пористости наблюдается начальный линейный участок, соответствующий упругой деформации. Из этого участка прямой для каждого образца были рассчитаны модули упругости, представленные в таблице 4.2. Переход от упругой к пластической деформации

характеризуется отклонением от прямо пропорциональной (линейной) зависимости кривых напряжение-деформация (рисунок 4.27, а, б, в, г).

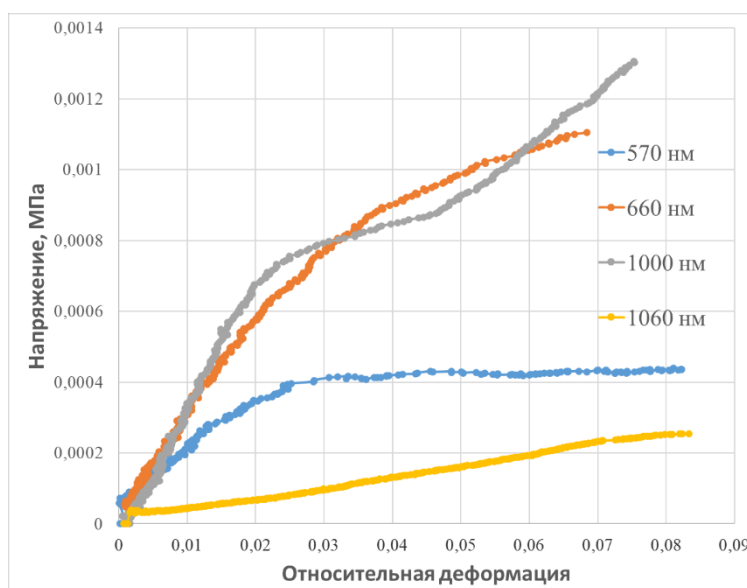


Рисунок 4.27 – Зависимости напряжение-деформация при испытаниях на сжатие единичных полых микросфер никеля с разным диаметром: 570 нм (а), 660 нм (б), 1000 нм (в), 1060 нм (г)

Для описания поведения микросферы в моменте сжатия использовалась модель Герца [224], представленная формулой:

$$F = \frac{2E\sqrt{R}}{3(1-\nu^2)} h^{3/2}, \quad (50)$$

где F – сила давления, E – модуль упругости материала, ν – коэффициент Пуассона (0,33), R – радиус сферы. Принципиальным моментом в Теории Герца является отсутствие учета сферы, как полого объекта. Приведенная формула относится к сжатию цельной сферы, полностью состоящей из материала.

Обработка зависимостей напряжение-деформация на участке упругого деформирования позволила оценить значения модуля упругости (E) (таблица 4.2), исходя из коэффициента $k = \frac{F}{h}$, где k – коэффициент жесткости, рассчитанный по углу наклона линеаризованного участка прямой путем аппроксимации данных по уравнению прямой $y=kx+b$.

Пористость рассчитывали с использованием внутреннего и внешнего радиусов полых микросфер по формуле:

$$P = \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^3 \quad (51)$$

Теоретический модуль упругости $E_{теор}$ был рассчитан на основании пористости с использованием модуля упругости материала никеля $E_{Ni} = 210$ ГПа по формуле:

$$E_{теор} = E_{Ni} (1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (52)$$

Таблица 4.2 – Экспериментально полученные модули упругости микросфер

Диаметр, нм	R_2-R_1 , нм	k, мкН/нм	E, мкН/нм ²	R_2/R_1	Пористость, П, %	$E_{прак}$, ГПа	$E_{теор}$, ГПа
570	20	0,247	0,0195	0,965	80,4	19,5	11,4
660	40	0,313	0,0231	0,939	67,9	23,1	26,3
700	24	0,034	0,0024	0,966	80,8	2,4	11,0
817	38	0,038	0,0025	0,953	74,6	2,5	17,5
1000	40	0,422	0,0252	0,960	77,9	25,2	13,9
1060	40	0,023	0,0013	0,962	79,0	1,3	12,7
2159	70	0,101	0,0041	0,968	81,8	4,1	10,1

Результаты, представленные на рисунке 4.27, и в таблице 4.2. показали, что для микросферы никеля диаметром 570 нм с толщиной оболочки 20 нм реальный модуль упругости даже несколько превысил теоретическое значение, рассчитанное для полой никелевой сферы. Пластическое деформирование начиналось при нагрузке около 0,4 кПа, а когда нагрузка достигала 0,6 кПа, происходило разрушение микросферы. Микросферы диаметром 660 нм и 1000 нм показали еще большую упругость, а пластическое деформирование наступало при критической нагрузке около 0,8 кПа и выше. Однако микросфера с диаметром 1060 нм показала весьма низкий модуль упругости и предел нагрузки при переходе к пластической деформации (рисунок 4.27). Низкие механические свойства проявили и некоторые другие микросферы (таблица 4.2) никеля.

Отсюда можно заключить, что прочность микросфер, подготовленных для микроскопических испытаний, имеет широкий разброс значений. Однако немаловажным параметром было оценить величину значений модуля упругости относительно модуля упругости пористых материалов на их основе. При этом в ходе измерений были сделаны объективные выводы, что наибольшей прочностью обладают целые микросферы, не имеющие трещин и других дефектов. Если же в процессе приготовления образцов (например, при выделении отдельной микросферы для испытаний) полая микросфера получала микроповреждения в виде трещин, отрыва участков стенки и т.п., ее прочность резко падала. Это обстоятельство необходимо учитывать при подготовке порошка микросфер для спекания. Возможно также, что важным параметром является самоорганизация внутренней структуры стенки, отвечающей за формирование идеальной сферичной поверхности в ходе синтеза, от которой зависит не только пористость

поверхности, но и форма микросфер. Ключевым параметром также является правильный контакт микросферы с наноиндентером в момент проведения измерений.

4.8.2. Особенности консолидации микросфер в процессе ИПС

Полученные в ходе работы результаты приводят нас к формулировке двух вопросов: каков механизм формирования микроструктуры материалов на основе полых металлических микросфер по сравнению с другими методами получения металлических пенообразных материалов, и какие особенности свойств материала порождает данный механизм структурообразования.

Главная особенность процесса спекания материала из полых микросфер состоит в наличии двух масштабов спекаемых частиц. Стенка полый микросферы состоит из наночастиц никеля размером менее 30 нм, а сама микросфера имеет диаметр до 5 мкм, то есть различие может составлять до трех порядков. Спекаются как наночастицы, из которых состоит оболочка микросферы, так и сами микросферы между собой. Из теории спекания известно, что уменьшение размера порошковых частиц приводит к ускорению процесса спекания [225]. Следовательно, при нагреве порошковой заготовки, состоящей из полых микросфер, вначале происходит спекание наночастиц, которое приводит к тому, что оболочка микросферы становится беспористой. Затем происходит спекание самих микросфер, формируются шейки между ними, материал приобретает жесткость. Такой процесс можно назвать иерархическим спеканием (по аналогии с иерархическими микроструктурами); его схема приведена на рисунке 4.28. Движущей силой этих явлений спекания является минимизация энтальпии свободной поверхности ($\Delta H_{\text{поверхности}} < 0$) агломерата наночастиц.

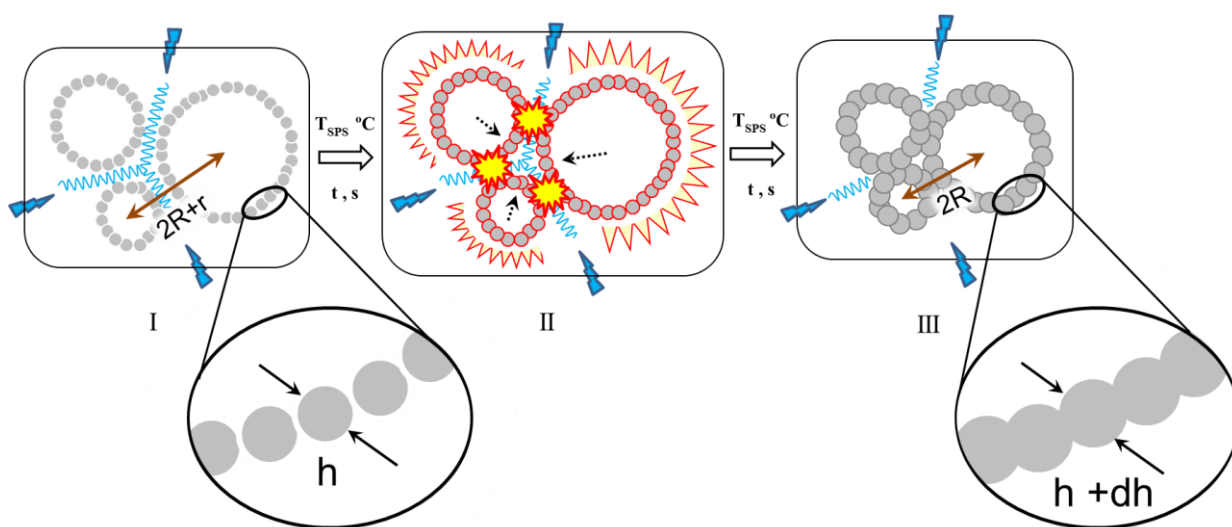


Рисунок 4.28 – Схема спекания полых микросфер никеля методом искрового плазменного спекания

Сравнение микроструктур на рисунках 3.24 б и в, показывает, что в процессе спекания диаметры микросфер уменьшаются, а толщина их стенок возрастает. Количественно этот процесс подтверждается прямыми микроструктурными измерениями, представленными на рисунке 4.29. Если в процессе спекания диаметр сферы уменьшается в s раз ($s = D/D_f$, где D_f – диаметр сферы после спекания), то толщина стенки спеченной сферы должна составить:

$$d_f = s^2 d = 3.42 \cdot 10^{-4} \frac{D^3}{D_f^2} \quad (53)$$

при условии, что плотность (пористость) самой стенки не изменяется. Как можно заключить из анализа микроструктур, в нашем случае $s \approx 2$, но при этом толщина стенки увеличивается не в 4 раза, а всего лишь на 10-20 %. Это объясняется тем, что при спекании стенки сфер становятся более плотными, практически беспористыми (рисунок 3.24 б,в); этот процесс обеспечивает более высокие механические свойства спеченного объемного материала. Незначительное увеличение толщины стенок при спекании позволяет сделать вывод о том, что пористость стенок микросфер до спекания составляла порядка 50%, что обеспечивало газопроницаемость стенок, в соответствии с предложенным механизмом формирования полых микросфер [226 – 228].

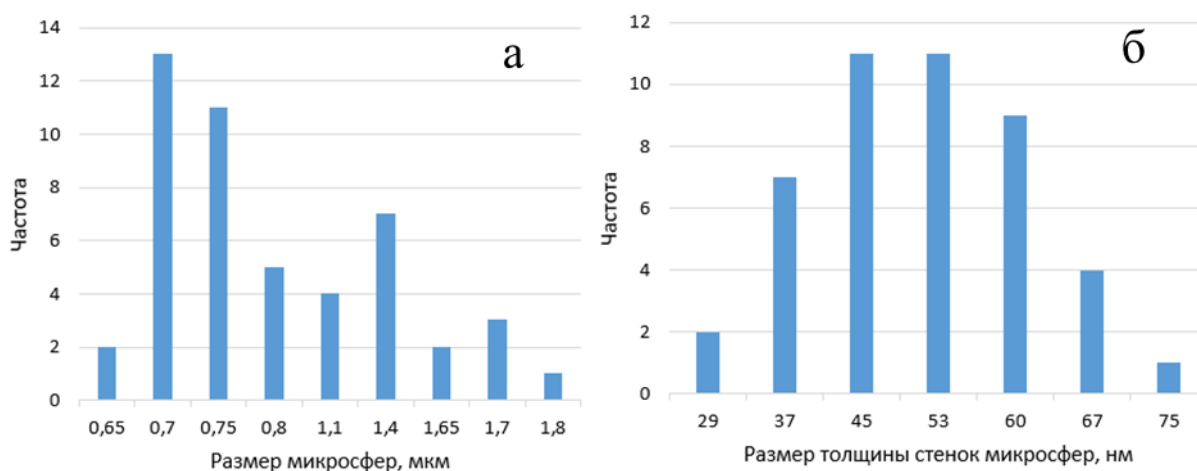


Рисунок 4.29 – Гистограмма распределения а) спечённых микросфер и б) толщины стенок спечённых микросфер, оцененных по микрофотографиям СЭМ

При электроискровом плазменном спекании прочные шейки между микросферами образуются в течение сравнительно короткого времени (15 минут) при относительно низкой температуре (400°C), которая составляет всего 0,4 $T_{пл}$ никеля (1455°C). Важно также одновременное быстрое уплотнение оболочки с увеличением толщины стенки, создающей прочный скелет. Эти особенности позволяют сформировать чрезвычайно легкий

(относительная плотность 0,07) пенометалл, способный выдерживать сжатие до 0,4 ГПа в упругом режиме.

В качестве образца сравнения для измерения дальнейших свойств материалов производили спекание порошка Ni губчатого типа (рисунок 3.3), приготовленного традиционным методом СГР в аналогичных условиях. Применяемые условия не позволяют получить единый цельный материал за счёт самоорганизации наночастиц никеля, т.е. порошок не спекается. Однако использование даже небольшого давления (рисунок 3.24 г) позволяет ускорить массоперенос и добиться непосредственной консолидации порошка в материал.

4.9. Выводы по главе

1. Впервые исследованы микроструктура и атомно-кристаллическая структура реакционного геля, образующегося из водного раствора нитрата никеля и глицина. Показано, что вначале образуется гель с аморфной структурой, который при термообработке или длительной сушке постепенно кристаллизуется, формируя новый энергетический материал.
2. Методами ДСК и МС исследован механизм пиролиза реакционного геля; с помощью динамической рентгенографии определена динамика образования кристаллических фаз продуктов реакции *in situ* в волне горения частиц реакционного геля. На основании полученных результатов разработана новая макрокинетическая модель формирования полых микросфер из частиц геля.
3. С помощью искрового плазменного спекания без нагрузки полых никелевых микросфер впервые получены материалы с пористостью до 92% и установлен механизм формирования высокопористых структур в данных системах, заключающийся в одновременном уменьшении пористости стенки микросферы (спекание наночастиц), уменьшении диаметров микросфер (с увеличением толщины их стенок) и образовании шеек между микросферами.
4. Выявлен механизм разрушения спечённых пористых образцов в процессе одноосного сжатия, заключающийся в прохождении линии излома по зонам контакта микросфер в случае высокопористых материалов пористостью $\geq 88\%$ и по серединам микросфер при пористости в интервале 53% – 88%. Впервые определена прочность на сжатие отдельных микросфер методом наномеханического тестирования с одновременным наблюдением в просвечивающем электронном микроскопе; результаты показали, что модуль упругости и предел прочности отдельной микросферы выше, чем у спеченного высокопористого материала.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ И СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Каталитические свойства микросферических катализаторов Ni и Ni/Al₂O₃

Синтезируемые порошки в виде металлических микросфер Ni анализировались и сравнивались с синтезируемыми композитными микросферами, состоящими из наночастиц Ni на носителе Al₂O₃, полученными аналогичным методом СГРА и нанопорошками Ni, синтезируемыми классическим методом горения растворов СГР.

Синтезированные порошки могут быть загрязнены после синтеза и до момента измерения его каталитической активности, поэтому его поверхность преактивируют в токе водорода, в течение которого поверхность, содержащая относительно большое количество активных центров, восстанавливается для создания поверхности с минимальной свободной энергией. Одним из важных свойств катализатора, которое влияет на активность, является удельная площадь поверхности, определяемая по изотерме адсорбции-десорбции методом БЭТ. Удельная площадь поверхности металлических микросфер никеля, равная 9 ± 2 м²/г, не отвечает тем высоким значениям, которые должны иметь катализаторы, однако в случае порошков металлов это считается достаточно высоким показателем.

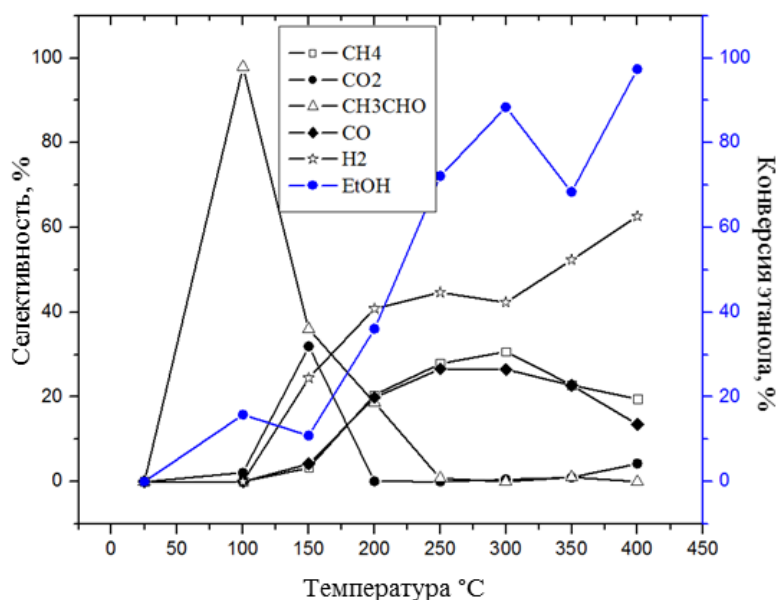


Рисунок 5.1 – Конверсия и селективность разложения этанола с использованием микросферического катализатора металлического Ni

Результаты для металлических микросфер Ni подтвердили, что этанол при низких температурах сначала дегидрируется с десорбцией ацетальдегида и H₂ (рисунок 5.1). При повышении температуры параллельно с десорбцией ацетальдегида также наблюдается

разрыв связи С-С и разложение ацетальдегида с образованием CH_4 , CO и H_2 с соотношением CO/CH_4 около единицы в заданном диапазоне температур. Из графика видно, что полная 100% конверсия и 60% селективность водорода наблюдается при температуре 400°C . На преобразование этанола влияет температура реакции, загрузка катализатора и, в определенной степени, композиция подачи этанола. Конверсия этанола возрастает с повышением температуры, как и скорость дезактивации.

Сравнение данных по конверсии этанола и селективности водорода при участии нанопорошка Ni (удельная площадь поверхности $4 \pm 1 \text{ м}^2/\text{г}$) и микросферического Ni катализатора говорит о том, что оба катализатора обладают аналогичными свойствами по активности и селективности в исследуемом диапазоне температур (рисунок 5.2). Микросферический катализатор обладает более высокой температурой для полной конверсии этанола, чем у нанопорошка Ni . Однако у него наивысший процент конверсии наблюдается при более низкой температуре с соответствующим большим процентом выхода по водороду, что говорит о лучшей каталитической способности микросферического порошка никеля.

В международных научных источниках достаточно сложно найти подобного рода катализаторы, так как в основном для увеличения процента выхода по водороду и меньшей степени дезактивации катализаторов используют никелевые катализаторы на различных видах высокопористых оксидных подложках, о чём будет сообщено далее в данном разделе. Однако по литературным данным на высокопористых никелевых катализаторах компании Changsha Liyuan Material Co. (удельная площадь поверхности $0,20 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность $1,10 \text{ г}/\text{см}^3$, размер пор $40\text{--}100 \text{ мкм}$), предварительно преактивируемых кислотой учёным Вангом В. и соавторами [229], полная конверсия этанола всегда завершалась при температурах выше 773 К , независимо от изменения условий реакции. Выход по водороду при этом увеличивался с 50% до 79% с увеличением температуры с 500°C до 650°C и мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (оптимально 10:1 и расход $\leq 5 \text{ мл}/\text{г}\cdot\text{ч}$). Соответственно сравнительный анализ всех описанных катализаторов показывает, что никелевые катализаторы (микросферический никель и нанопорошок Ni) синтезируемые в данной диссертации, обладают более низкотемпературными конверсией этанола и селективности по водороду в отличие от промышленного катализатора [229].

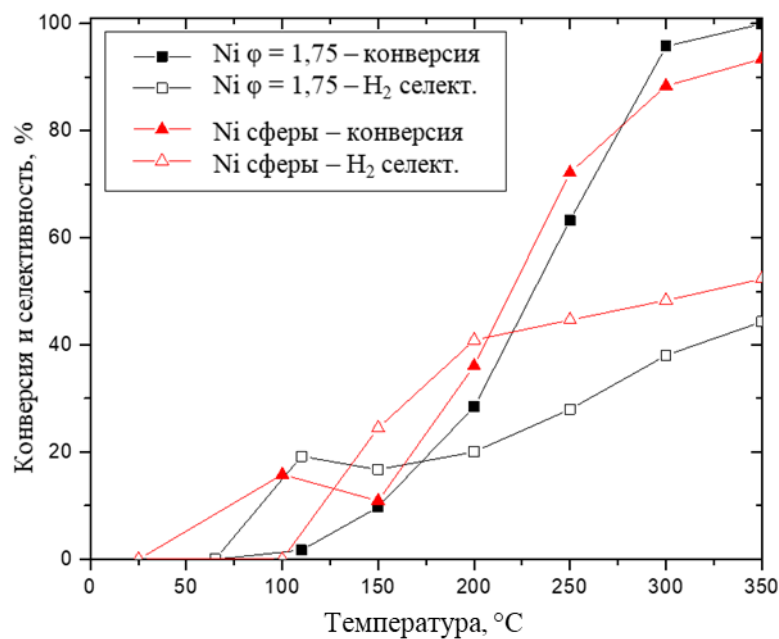


Рисунок 5.2 – Конверсия и селективность разложения этанола с использованием катализаторов нанопорошка Ni и микросфер Ni

Увеличение количества паров этанола не вызывает каких-либо существенных изменений в конверсии этанола, но указывает на то, что поверхность катализатора полностью насыщена и соответственно конверсия не зависит от концентрации этанола в газовой фазе, а может быть увеличена только за счет добавления большего количества катализатора или создания более активных центров на поверхности катализатора. Никелевые порошки подвергаются полной дезактивации в течение нескольких часов, по-видимому, за счет потери активной площади поверхности, что свидетельствует о карбонизации легкодоступных активных центров никеля. Результаты рентгенофазового анализа, сделанного после проведения процесса риформинга этанола, показывают наличие фазы Ni в использованных катализаторах, которые не окисляются до NiO из-за восстановительной способности H₂ и CO₂ в реакционной среде. Кроме того, фаза Ni сохраняется при выдержке использованного катализатора на воздухе для его анализа благодаря дополнительной способности как аморфного, так и кристаллического углерода препятствовать его окислению. Размер частиц металла обоих порошков также является определяющим фактором восприимчивости никеля к окислению в условиях реакции и наименьшей дезактивации катализатора, что напрямую связано с меньшим количеством отложений углерода и меньшим спеканием его поверхности. Рассчитанный размер ОКР кристаллитов обоих порошков никеля составляет 24 ± 4 нм в случае синтеза методом СГРА, и 30 ± 4 нм в случае СГР (полученным при $\phi = 1,75$).

Для повышения стабильности микросферического никеля был разработан новый композиционный микросферический катализатор никеля Ni, нанесенный на оксид алюминия Al₂O₃, в режиме экзотермической химической реакции в реакционных каплях аэрозоля. Поскольку каталитическая эффективность зависит от структуры поверхности катализатора в реакционной среде, в том числе решающее значение имеет взаимодействие между различными параметрами, такими как размер, форма и степень окисления металлических частиц, а также условий реакции.

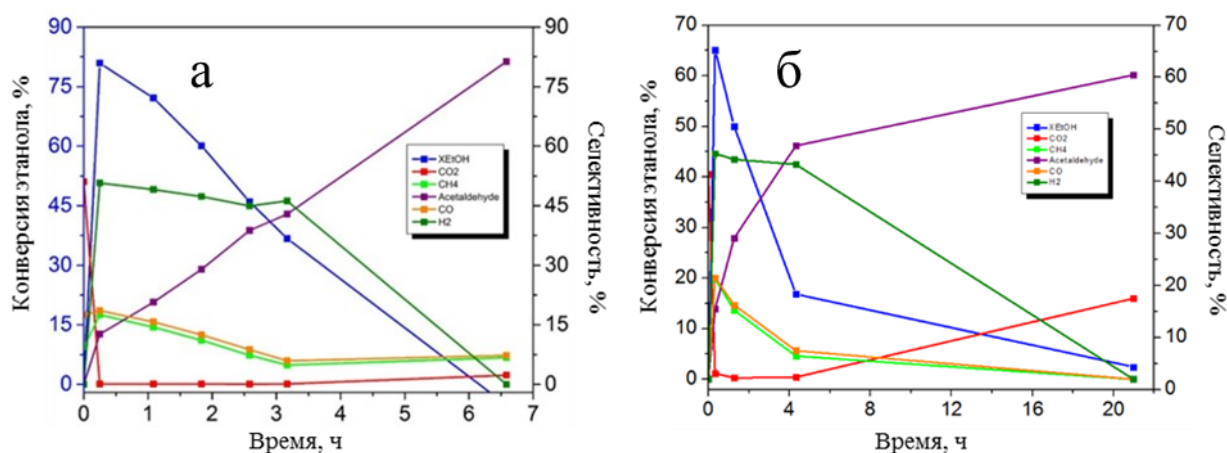


Рисунок 5.3 – Конверсия и селективность разложения этанола над Ni/Al₂O₃ катализатором, полученным с использованием горючего глицина, при температуре 250 °С в течение нескольких часов: а) после непосредственного синтеза порошка, б) после восстановления порошка при 500°С в чистом потоке H₂

На рисунке 5.3а представлены результаты активности и селективности реакции разложения этанола до H₂, CH₄, CH₃CHO, CO и CO₂ в течение 7 ч при температуре 250 °С на катализаторе Ni/Al₂O₃, полученном с использованием горючего глицина (удельная площадь поверхности 2 ± 1 м²/г). В ходе реакции конверсия этанола постепенно снижается с 80% до 0%, вследствие чего происходит значительное накопление ацетальдегида и не происходит полного разложения этанола до простейших молекул. Анализируя временные интервалы измерений состава отходящих газов, можно сделать вывод, что в течении первых часов катализатор Ni/Al₂O₃ был активен и показывал достаточно высокий процент селективности по водороду, но при очередном измерении в течении 6,5 часов можно было утверждать, что катализатор стал полностью неактивен. Кроме того, следует отметить регенерируемость катализатора, так как поверхность частиц никеля восстанавливается после сжигания кокса на воздухе, а частицы никеля ресорбируются на носителе, и поэтому характеристики катализатора воспроизводимы в последовательных циклах реакция-регенерация. После восстановления этого порошка при 500°С в чистом потоке H₂ (рисунок

5.3 б), он показал первоначально высокую каталитическую активность, как и до восстановления, однако его стабильность относительного первого измерения во временном интервале не увеличилась.

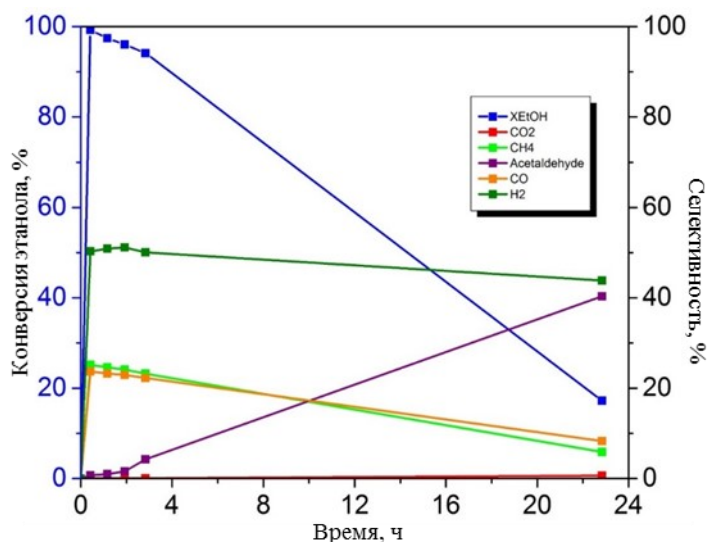


Рисунок 5.4 – Конверсия и селективность разложения этанола над Ni/Al₂O₃ катализатором, полученным с использованием горючего мочевины, при температуре 250°C в течение нескольких часов

На рисунке 5.4 представлены зависимости активности и селективности паровой конверсии этанола до H₂, CH₄, CH₃CHO, CO и CO₂ от времени в течение 24 ч при температуре 250 °С на катализаторе Ni/Al₂O₃, полученном с использованием горючего мочевины (удельная площадь поверхности 6 ± 2 м²/г). В ходе реакции конверсия этанола постепенно снижается с одновременным накоплением ацетальдегида, однако при этом уровень выделения водорода остаётся на достаточно высоком уровне в 50%. Это является достаточно хорошим показателем стабильности для такого рода катализаторов на таком большом промежутке времени.

По литературным данным выявлено, что если при низкой температуре конверсии на Ni катализаторе основным продуктом конверсии этанола является ацетальдегид, а количество CO и CH₄ уменьшается, то это означает возникновение процесса окисления металлических частиц. Кислородообменная способность (подвижность кислорода) носителя Al₂O₃ не только влияет на механизм реакции, но также может способствовать окислению частицы металла и адсорбированного углерода на поверхности катализатора. Соответственно наночастицы Ni частично окисляются, когда они содержатся на кислородоподвижном носителе (температура кристаллизации при синтезе микросферического Al₂O₃ была достаточно низка по данным рентгенофазового анализа), а присутствие как Ni²⁺, так и Ni⁰ приводит к усилению образования ацетальдегида. В этом

случае носитель влияет на электронные свойства наночастицы металла, изменяя соотношение Ni^{2+}/Ni^0 , что приводит к увеличению селективности ацетальдегида по отношению к этанолу.

Однако полученные результаты ясно указывают на то, что как металл, так и окисленные частицы играют очень важную роль во время конверсии. В этом аспекте важным моментом является то, как окислительно-восстановительное равновесие металла влияет на отложение углерода, что является также основной проблемой для конверсии. В этих условиях участки металлической поверхности могут быть заблокированы, что снижает активность катализатора для дальнейшего риформинга интермедиатов и разрыва связи C-C. Следовательно, для получения оптимизированного катализатора взаимодействие между металлическим и оксидным состояниями металла и носителя, и их параметрическая настройка кажутся критически важными факторами.

Из результатов измерений каталитической активности композитных катализаторов можно сделать вывод, что катализатор Ni/Al_2O_3 , полученный с использованием горючего мочевины, обладает лучшей каталитической стабильностью относительно катализатора, полученного с использованием горючего глицина. Возможное образование недоразложившихся органических интермедиатов глицина или конечного его продукта - углерода, сформировавшегося на поверхности и в порах микросфер, также как и низкая удельная площадь поверхности Ni/Al_2O_3 микросфер значительно влияют на показатели катализа порошков. Можно утверждать, что даже сильное выделение газообразных продуктов со всей поверхности микросфер при синтезе микросферических порошков не позволяет создать необходимую площадь поверхности с целью её эффективного использования в дальнейшем в катализе. Для решения вышеуказанной проблемы предположительно можно использовать дополнительный газификатор в реакционной смеси, такой как нитрат аммония, который поможет решить проблему по созданию более высокопористой подложки из оксида. Также можно вводить высокопористый оксид изначально в систему с целью осаждения на нём каталитически активных центров в виде наночастиц никеля при сохранении высокой удельной площади поверхности нанопорошков, так как высокодисперсные наночастицы никеля имеют решающее значение при разработке высокоактивного и селективного катализатора для стабильного производства водорода.

Экспериментальные результаты показывают, что использование оксидных подложек Al_2O_3 для металлических наночастиц кажется лучшим вариантом, поскольку они повышают устойчивость к накоплению углерода. Очевидно, что среди нескольких параметров, определяющих характеристики катализатора, одну из главных ролей играет размер частиц никеля (24 нм в случае полых металлических микросфер и 10 нм,

распределённых внутри микросфер Al_2O_3), который неразрывно связан с важными аспектами катализаторов, такими как устойчивость к отложению углерода и устойчивость металлической фазы к окислению. В свою очередь относящиеся к носителю такие аспекты, как емкость хранения кислорода/подвижность кислорода, влияние носителя на устойчивость металлических частиц к окислению, природа носителя влияют на другие важные параметры, такие как кислотность и основность, которые в свою очередь влияют на образование побочных продуктов.

В соответствии с литературными данными был проанализирован и подтвержден экспериментально тот факт, что, если катализатор Ni проявляет более низкую реакционную способность по отношению к кислороду, значит он проявляет высокую гидрирующую активность интермедиатов со значительным образованием CH_4 при низких температурах. После проведения анализа на каталитические свойства рентгенофазовый анализ катализатора показал, что полые металлические микросферы никеля состоят из металла, без примеси оксида. При этом металлические поверхности, проявляющие высокую реакционную способность по отношению к кислороду при низкой температуре, легко окисляются H_2O и становятся активными в основном к окислению этанола с образованием ацетальдегида. В процессе измерения каталитической стабильности катализатора Ni/ Al_2O_3 видно, как происходит нарастание ацетальдегида со временем. Эта реакционная способность с кислородом коррелирует с дезактивацией катализатора из-за накопления углерода, окисления металла и спекания металла (взаимодействие металл-носитель).

5.2. Диэлектрическая и магнитная проницаемость микросфер Ni в области СВЧ излучений

Кроме высоких значений магнитной проницаемости для многих применений электромагнитных композитов важно не слишком высокое отношение диэлектрической и магнитной проницаемости для того, чтобы импеданс материала был как можно ближе к импедансу свободного пространства, так как это облегчает прохождение электромагнитной волны в материал через его границу. Использование сферических оболочек может дать возможность поддержания не слишком высоких значений диэлектрической проницаемости в композите.

На рисунке 5.5 приведены измеренные частотные зависимости СВЧ материальных параметров композитных образцов, содержащих полые Ni сферы двух различных концентраций. Для образца с меньшей концентрацией удельный вес композита составляет $0,45 \text{ г/см}^3$, концентрация микросфер в образце составляет около 16% объемных, концентрация никеля – порядка 2,5%. Диэлектрическая проницаемость образца равна

приблизительно 4,8 и не зависит от частоты, диэлектрические потери пренебрежимо малы. Статическое значение магнитной проницаемости составляет примерно 1,3. Максимум магнитных потерь расположен на частоте около 4 ГГц и может быть приписан ферромагнитному резонансу в магнитных оболочках, связанному с резонансными колебаниями наночастиц никеля в колебательном магнитном поле. Значение мнимой части проницаемости в максимуме составляет приблизительно 0,2, что является достаточно высокой величиной для столь низкого содержания ферромагнитной фазы в композите. Влияние скин-эффекта на проводящих оболочках в пределах измеренного диапазона частот не зафиксировано. Определение эффективного поля не совпадает с табличными данными, поэтому можно предположить, что его значение определяется геометрией. И действительно, если геометрия не влияла бы, то можно получить материал с магнитной проницаемостью, большей диэлектрической.

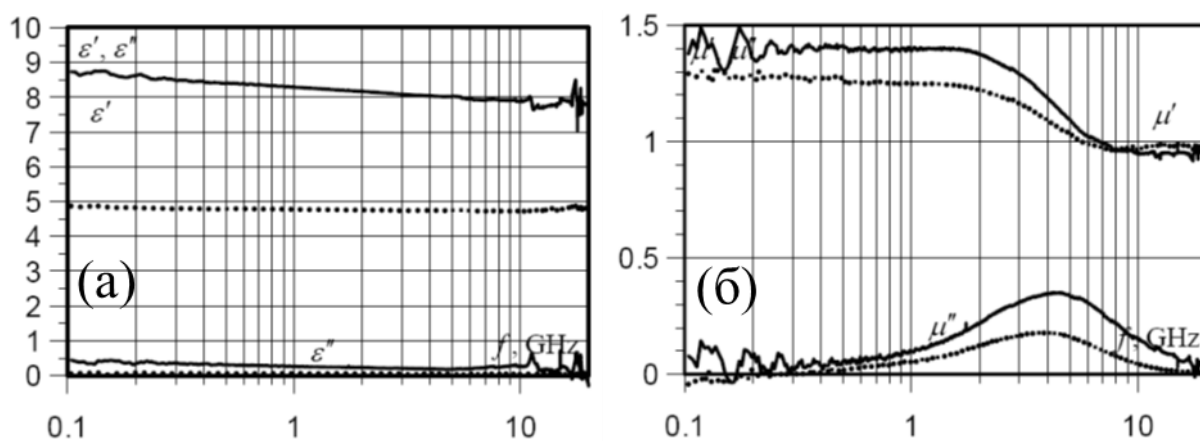


Рисунок 5.5 – Измеренные частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и магнитной проницаемости (б) для составных образцов, заполненных полыми сферами Ni. Массовая доля сфер составляет 14,5% (пунктирные линии) и 30% (сплошные линии)

Результаты, впервые полученные на полых металлических микросферах, вполне согласуются с результатами измерений для полых магнитных трубок. В частности, в статье [230] исследованы два типа полых структур из магнетита, полученных гидротермическим методом: нанокольца и нанотрубки. В обоих случаях частотная зависимость магнитной проницаемости имеет ярко выраженный пик на частотах порядка 3,5 – 4,5 ГГц, несмотря на различную доменную структуру частиц: вихревую в нанокольцах и многодоменную в нанотрубках. Таким образом, ферромагнитный резонанс в полых структурах не зависит от типа доменной структуры, которая в них реализуется: важно лишь, чтобы магнитный момент лежит в области оболочки. Отметим, что результаты по типу доменной структуры в исследованных частицах в работе Янга Ю. [230] были получены микромагнитным

расчетом и не проверены экспериментально. Аналогичные расчетные данные по полым магнитным нанотрубкам были получены в статье [231].

Можно отметить, что в исследованных никелевых микросферических оболочках также возможна реализация доменной структуры, так как об этом свидетельствует прямая форма магнитного гистерезиса, а не суженная форма петли, типичная для магнитных вихревых состояний [232]. Однако никаких других доказательств доменной структуры не найдено для полых сфер Ni.

Увеличение диэлектрической проницаемости с содержанием никеля можно объяснить наличием межфазной поляризации, формированием емкости внутреннего барьерного слоя или увеличением электропроводности образцов. Наличие межфазной поляризации можно исключить на ГГц частотах, поскольку это более медленный процесс релаксации, обычно с временами релаксации порядка 10^{-3} секунд [233]. Присадочный металл может повышать проводимость образцов, что может быть причиной увеличения диэлектрической проницаемости, однако добавление других металлов не осуществлялось. Соответственно вероятнее всего, что на увеличение диэлектрической проницаемости влияет более одного фактора, например, повышение электропроводности или емкости внутреннего барьерного слоя наночастиц никеля в микросфере.

В обоих типах композитов диэлектрическая проницаемость конкретного образца композита остается постоянной для всего диапазона частот 0,1 – 12 ГГц. Плоская кривая указывает на отсутствие каких-либо релаксационных процессов в низком гигагерцовом частотном режиме. Только на этих частотах релевантным механизмом поляризации может быть электронная поляризация атомов [233]. Поляризация атомов происходит синхронно с приложенными сигналами, так как эти сигналы имеют гораздо меньший период по сравнению со временем релаксации электронной поляризации. Механизм поляризации, работающий на более высокой гигагерцовой частоте, является чисто электронным или ориентационным с временами релаксации, меньшими, чем период времени прикладываемых сигналов. Межфазная поляризация, которая является основной причиной дисперсии в радиочастотном режиме, не играет никакой роли в микроволновых частотах, так как не приводит к дисперсии диэлектрической проницаемости из-за гораздо меньшего времени релаксации. Но при увеличении содержания никеля наблюдается устойчивый рост и диэлектрических потерь. Это может быть связано с увеличением коэффициента отражения материала с более высоким содержанием никеля. Композит с содержанием микросфер никеля 30% имеет большие диэлектрические потери, которые почти в 2 раза превышают потери образца с содержанием никеля 14,5%. Очевидно, что диэлектрические потери могут быть увеличены за счет добавления микросфер Ni, и это открывает

возможности для разработки материалов для поглощения электромагнитных волн в диапазоне СВЧ.

По полученным данным замечено, что действительная часть комплексной магнитной проницаемости уменьшается с увеличением частоты в обоих композитах. Хорошо известно, что магнитная проницаемость ферромагнитного никеля резко падает на гигагерцовых частотах и становится близкой к единице на 9 ГГц [234]. Влияние скин-эффекта и потерь на вихревые токи присутствует в частицах нанометрового размера, но в меньшей степени. Уменьшение магнитной проницаемости не такое резкое, как зарегистрированное поведение объемного никеля, и это можно объяснить уменьшенным размером наночастиц никеля в микросферах.

Полученные результаты показывают, что композиты с полыми магнитными оболочками могут служить перспективными материалами для СВЧ применений.

5.3. Механические свойства материала на основе полых микросфер никеля

После консолидации микросферического порошка никеля в тестируемый материал происходило исследование его механических свойств.

На рисунке 5.6 представлены испытуемые образцы после консолидации микросферического порошка никеля методом ИПС. Как видно увеличение температуры спекания от 400°C до 550°C при одинаковом времени выдержки 15 минут без использования давления приводило к объемному уменьшению образцов в трех плоскостях.

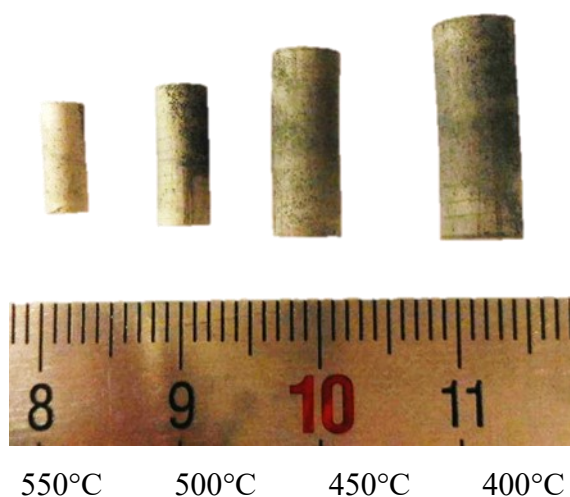


Рисунок 5.6 – Фотография образцов различной плотности при спекании методом ИПС при различной температуре спекания и при одинаковом времени выдержки 15 минут без использования давления

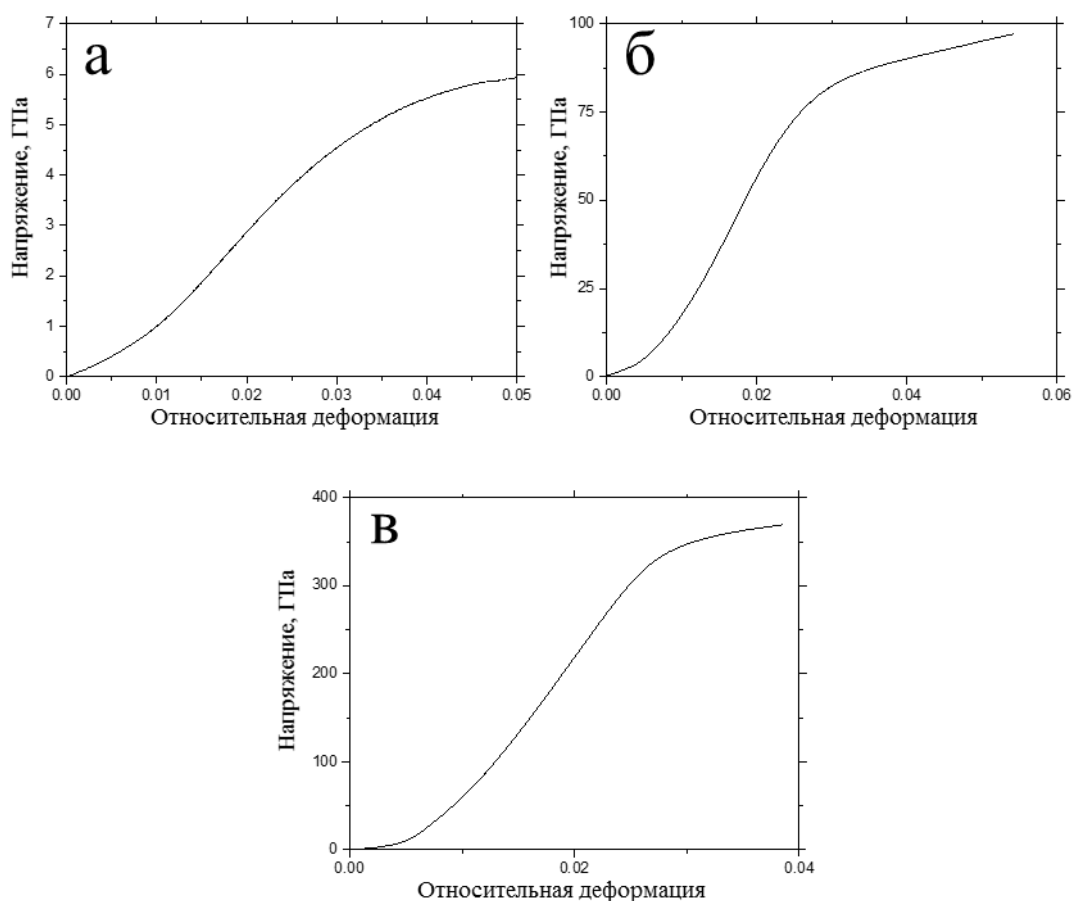


Рисунок 5.7 – Зависимости напряжение-деформация при испытаниях на сжатие образцов из консолидированных микросфер с разной пористостью: 92% (а), 72% (б) и 28% (в) для образцов длиной 15,3 мм, 9,9 мм, 6,9 мм

На рисунке 5.7 показаны кривые напряжение-деформация при испытаниях на сжатие пористых образцов из консолидированных микросфер. Для всех значений пористости наблюдается начальный линейный участок, соответствующий упругой деформации. Из этого участка прямой для каждого образца были рассчитаны модули упругости, представленные в таблице 5.1. Переход от упругой к пластической деформации характеризуется отклонением от прямо пропорциональной (линейной) зависимости кривых напряжение-деформация (рисунок 5.7 а,б,в).

Для образцов с наивысшей пористостью (92%) пластическое деформирование начиналось при нагрузке около 4 МПа, а когда нагрузка достигала 6 МПа, происходило разрушение образцов. Образцы с пористостью 72% начинали пластически деформироваться при нагрузке около 75 МПа и разрушались при 110-115 МПа. Наконец, наиболее плотные из спеченных образцов, имевшие пористость 28%, подверглись пластической деформации при давлении одноосного сжатия более 350 МПа, а при сжатии

около 1170 МПа начали разрушаться (откалывание фрагментов), но полного разрушения образца не произошло.

Таблица 5.1 – Экспериментально полученные модули упругости материалов

Пористость, П, %	28	44	53	72	86	88	92
$E_{\text{прак}}$, ГПа	15,4	12,9	8,7	5,5	1,1	0,7	0,4

Обработка зависимостей напряжение-деформация на участке упругого деформирования позволила оценить значения модуля упругости (E) (таблица 5.1), и построить его зависимость от пористости, которая в исследуемом диапазоне пористостей оказалась близка к линейной (рисунок 5.8). Она может быть приближенно описана уравнением:

$$E = 23 - 0,245П = 24,5\rho_{rel} - 1,5 \quad (54)$$

где модуль упругости E выражен в ГПа, П – пористость в объемных %, $\rho_{rel} = \rho/\rho_0$ – относительная плотность материала, равная отношению плотности пористого материала к плотности этого материала (ρ) в беспористом состоянии (ρ_0). Сравнение измеренных значений с модулем упругости беспористого никеля, равным 200-220 ГПа, заставляет предположить, что в области низкой пористости эта зависимость должна резко уходить вверх. Для предела высокой пористости получено минимальное значение $E = 0,4$ ГПа (при $П = 92\%$). Если экстраполировать зависимость (54), то нулевое значение модуля упругости будет достигнуто при пористости около 94%, однако нельзя исключить, что в области очень высокой пористости линейная зависимость также не выполняется.

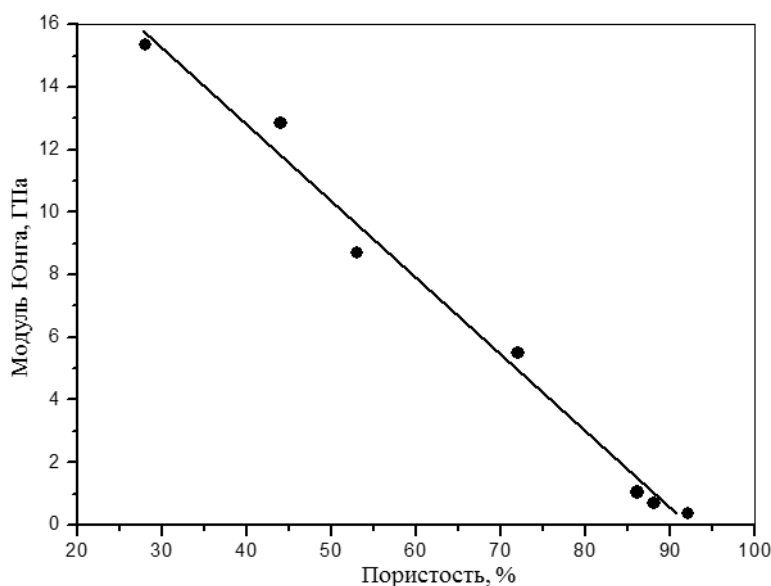


Рисунок 5.8 – Зависимость модуля упругости от пористости материала, консолидированного из полых микросфер никеля

После измерения механических свойств спечённых образцов была исследована их микроструктура с помощью метода электронной микроскопии. Анализ поверхности проводился по линии излома образцов после деформации.

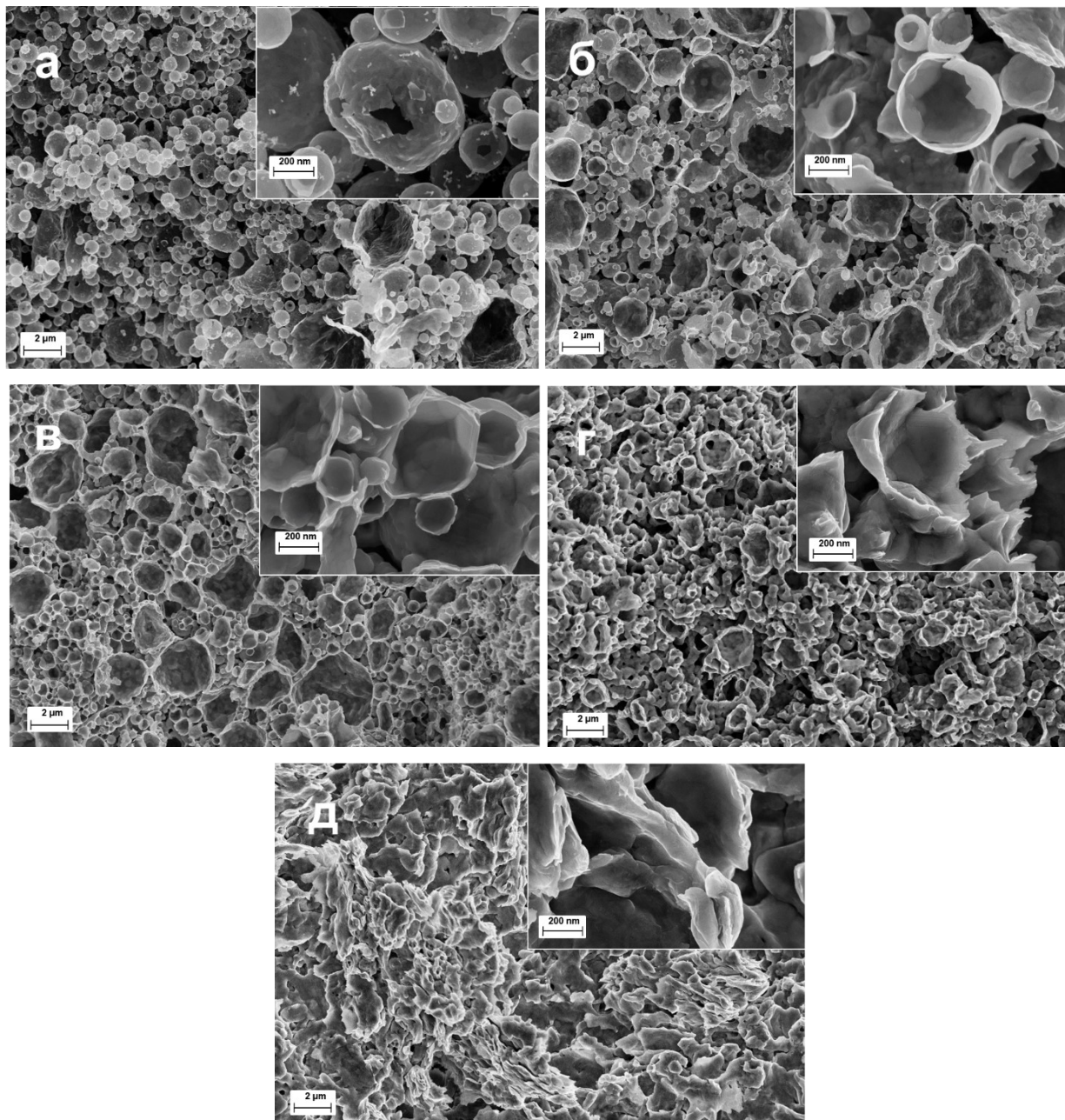


Рисунок 5.9 – Микроструктура поперечного излома спечённого образца при температуре: (а) 400°C пористостью 92%, (б) 450°C пористостью 88%, (в) 500°C пористостью 72%, (г) 550°C пористостью 53%, (д) 600°C пористостью 28%

Микроструктура поперечного излома пористых композитных материалов на основе полых микросфер никеля, спеченного с помощью метода ИПС при температурах 400-600°C и времени выдержки 15 минут показана на рисунках 5.9 (а-д). Микрофотографии демонстрируют залечивание открытых и закрытых пор при спекании. Фотографии

микроструктуры спечённого образца при температуре 400°C и пористости 92% (рисунок 5.9а) демонстрируют точечный контакт между полыми микросферами, обеспечивающий исходное формование образца. Пористая структура формируется за счет локального разогрева поверхности полых микросфер, что способствует образованию контактов между ними. Считается, что основной причиной для получения композитов сверхнизкой плотности считается закрытая и открытая пористость исходных полых микросфер никеля, позволяющая создавать материалы с низкими значениями теплофизических параметров. При увеличении температуры спекания до 450°C при соответствующем уменьшении пористости до 88% также можно наблюдать (рисунок 5.9 б) точечный контакт между полыми микросферами, отвечающий за формирование структуры материала. Можно отметить, что при высоких значениях пористости прочность материала зависит, главным образом, от прочности контакта между микросферами, а при низкой пористости – от прочности самой микросферы. Модуль Юнга спеченного материала в среднем ниже модуля Юнга отдельной микросферы, что объясняется, по-видимому, упругой деформацией всего каркаса из микросфер в целом.

Пути прохождения электрического тока в пористом материале со сложной микроструктурой, состоящей из наноструктурированных микросфер размерами от 0,5 до 3 мкм, еще не изучена. Можно ожидать возникновения сильных электрических и магнитных полей и разностей потенциалов между сферическими частицами, приводящих к локальным температурным неоднородностям. Поэтому при низкой средней температуре спекания 500°C и сохранении других параметров спекания, за счет локальных микро-перегревов получено сравнительно небольшое значение пористости 72%. Интересным является тот факт, что при таких значениях пористости площадь контакта уже не является ключевым параметром, определяющим механические свойства материала, так как излом при нагрузке образца прошел в основном по экватору микросфер. Из этого можно сделать вывод, что модуль упругости материала состоит из совокупности модулей упругости микросфер на всей поверхности излома. Следовательно, разделив модуль упругости материала на количество микросфер при изломе можно оценить усредненную прочность одной микросферы.

При увеличении температуры спекания до 600°C при соответствующем уменьшении пористости с 53% до 28% можно наблюдать (рисунке 5.9г,д) изменение микроструктуры в объеме за счёт исчезновения пустот путем расплавления полых микросфер никеля до однообразной внутренней структуры, состоящей из чешуек микросфер металла. Залечивание открытых и закрытых пор происходит по механизму заполнения пустот: сначала залечиваются поры между микросферами, с сохранением

некоторого объема полостей внутренней структуры, а потом происходит постепенное исчезновение внутренних полостей микросфер. Материал, полученный при таких параметрах, обладает на основании практических данных, представленных на рисунке 5, ярко выраженной зоной пластической деформации, что выражено наглядным изгибанием испытуемого образца при нагрузке и отсутствием характерного сильного излома.

Близкая к линейной зависимость модуля упругости от пористости или относительной плотности (рисунок 5.8) нетипична для металлических пен. Наиболее известна квадратичная зависимость [136], но для ультралегких металлических материалов с решетчатой микроструктурой (ultralight metallic microlattices) модуль упругости оказался пропорционален кубу относительной плотности [235]. В литературе рассматриваются и более сложные зависимости, некоторые из которых близки к линейным в определенном диапазоне пористости. Например, близкая к линейной зависимость модуля упругости от пористости получена для железа в диапазоне пористости от 0 до 30% [236]. В данной работе линейная зависимость $E(\Pi)$ наблюдается в широком диапазоне пористости от 30% до 90% (рисунок 5.7), что объясняется, по-видимому, специфической микроструктурой материала, состоящего из полых спеченных микросфер.

5.4. Теплофизические свойства материала на основе полых микросфер никеля

Коэффициенты теплопроводности (λ) и температуропроводности (α) являются важнейшими параметрами веществ и материалов, предназначенных для тепловой защиты [237, 238]. Они связаны соотношением $\alpha = \lambda/\rho C_p$, в которое входят также удельная теплоемкость (C_p) и плотность (ρ) материала [238]. Тепло распространяется медленнее в материалах с низкими значениями коэффициентов тепло- и температуропроводности, что позволяет их использовать в качестве теплоизоляционных материалов; часто для этих целей применяют высокопористые материалы ($\Pi = 85\text{--}90\%$ общего объема).

Рисунок 5.10а показывает зависимости температуропроводности от температуры для образцов, спеченных из полых микросфер СГРА-Ni и из частиц нанопорошка никеля СГР-Ni. Температуропроводность высокопористого материала на основе полых микросфер оказалась примерно в 4 раза ниже, чем у материала, спеченного из нанопорошка никеля СГР-Ni во всем исследованном диапазоне температур, и в 5 раз ниже температуропроводности беспористого никеля ($22 \text{ мм}^2/\text{с}$).

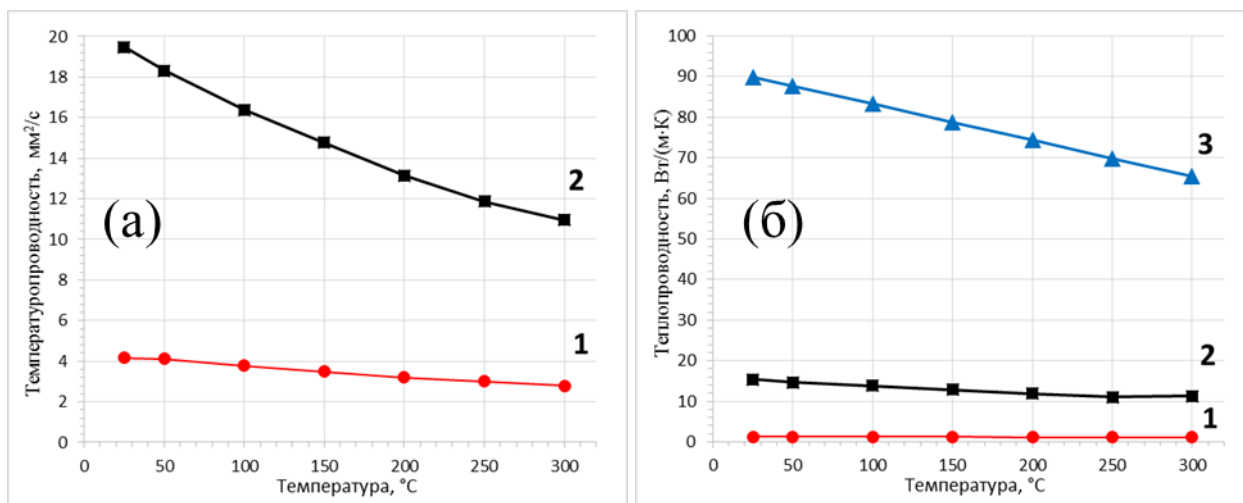


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности и температуропроводности поликристаллического никеля (по данным [239]) – линия 3, и материалов, спечённых из пористых микросфер ($\Pi=92\%$) – линия 1, и нанопорошка никеля ($\Pi=20\%$) – линия 2

Рисунок 5.10,б показывает зависимости теплопроводности от температуры для образцов, спеченных из полых микросфер СГРА-Ni и из частиц нанопорошка никеля СГР-Ni в сравнении с литературными данными по значениям теплопроводности никеля [239]. Теплопроводность высокопористого материала на основе полых микросфер оказалась примерно в 12 раз ниже, чем у материала, спеченного из нанопорошка никеля СГР-Ni во всем исследованном диапазоне температур, и в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля ($89,8 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$). Соответственно, низкая величина коэффициента температуропроводности и теплопроводности доказывает, что пористый образец из микросфер никеля является хорошим теплоизолятором.

Очень низкая теплопроводность материалов, спеченных из полых микросфер, объясняется, очевидно, теплоизолирующими свойствами воздуха внутри и между микросферами. Установлено, что коэффициент температуропроводности для пористого и беспористого никеля падает с ростом температуры. Это можно объяснить тем, что в металлах, благодаря более высоким значениям коэффициента температуропроводности (в среднем на два порядка выше, чем у изоляторов тепла), выравнивание температуры при нагреве или охлаждении происходит значительно быстрее.

Простейший механизм теплопередачи в пористой среде включает только теплопроводность и реализуется, когда газообразная среда (например, воздух) внутри материала изолирована и находится в замкнутом пространстве пор. В этом случае перенос энергии контролируется так называемой эффективной теплопроводностью [240]. Некоторые теоретические работы были посвящены обеспечению связи между эффективной

теплопроводностью и пористостью металлических пенометаллов, в которых пренебрегают конвекцией и тепловым излучением. Эти работы можно классифицировать как (1) асимптотические решения, (2) эмпирические корреляции и (3) подходы расчёта параметров элементарной ячейки. Например, асимптотический подход обеспечивает теоретические корреляции, соответствующие двум предельным случаям эффективной проводимости – верхней и нижней границами. Верхняя граница описывается параллельной моделью:

$$k_{\parallel} = \varepsilon k_f + (1 - \varepsilon)k_s \quad (55)$$

в то время как нижняя граница может быть оценена с помощью ряда:

$$k_{\perp} = \left(\frac{\varepsilon}{k_f} + \frac{(1-\varepsilon)}{k_s} \right) \quad (56)$$

где k_s , k_f – теплопроводность твердых веществ и газа (например, воздуха).

В нашем случае при $\varepsilon = 0,92$, теоретически можно рассчитать, что верхняя граница будет равна $\sim 6,4$ Вт/м•К, а нижняя граница - $2,7$ Вт/м•К. Экспериментально полученное значение $1,15$ Вт/м•К ниже нижней оценки вышеуказанного значения.

Так называемые верхние и нижние границы Максвелла, которые были получены для твердой среды, имеющей случайное распределение малых сфер (не полого шара) могут быть выражены следующим образом:

$$k_{eff}^{up} = k_s \frac{2k_s + k_f - 2(k_s + k_f)\varepsilon}{2k_s + k_f + (k_s - k_f)\varepsilon} \quad (57)$$

$$k_{eff}^{low} = k_f \frac{3k_s - 2(k_s - k_f)\varepsilon}{3k_f + (k_s - k_f)\varepsilon} \quad (58)$$

Оценка по формулам (57) и (58) дает значения $4,3$ Вт/м•К и $0,03$ Вт/м•К, поэтому значение, полученное для изготовленного пенометалла на основе полых микросфер никеля, находится в оценочном диапазоне и ближе к нижней границе, что позволяет утверждать о возможности использовании данного подхода для оценки теплофизических свойств такого вида высокопористых материалов.

Для различных классов материалов Е. Солорзано и соавторами [241] был построен график эффективной теплопроводности от абсолютной плотности высокопористых металлических материалов, представленный на рисунке 5.11. На графике показаны экспериментальные области значений типичных плотностей и теплопроводностей для высокопористых металлических структур в виде сфер, полученных разными авторами из различных пенометаллов и ячеистых металлов, таких как: медь [242], ERG™ (AA6201) [243], алюминий Alporas™ [244], магний (AZ91) [245], низкопористый AlSi₉Cu₃ [246], а также пены Zn и AlSi₇ (полученные методом порошковой металлургии [240]). Можно заметить, что только высокопористые материалы на основе алюминия AA6061 (SHSS),

углеродистой стали с эпоксидным клеем (ABHSS) и без (SBHSS), находятся в очень низких значениях коэффициента теплопроводности и плотности.

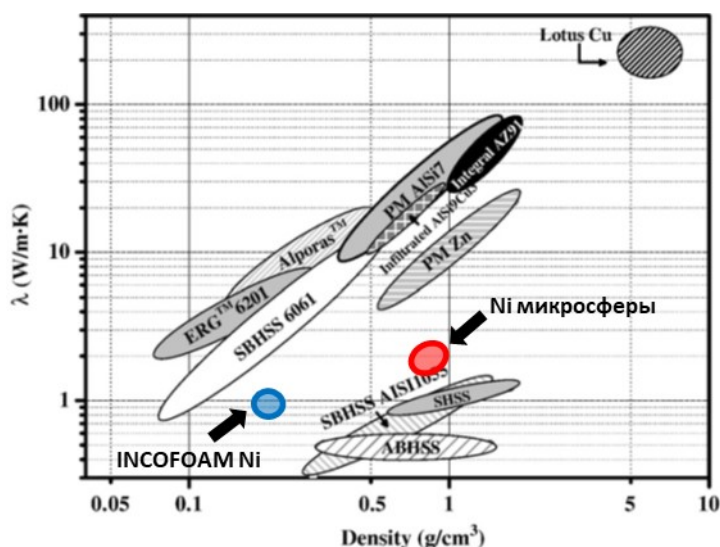


Рисунок 5.11 – Зависимости коэффициентов теплопроводности от пористости для различных ячеистых металлических материалов

Синим цветом на рисунке 5.10 выделена область коммерчески производимого высокопористого ячеистого никеля в виде губки (производитель INCOFOAM), где значения теплопроводности были рассчитаны на основе установленных моделей для металлических пен. На графике также отмечена область, выделенная красным цветом, для высокопористых материалов консолидированных из полых микросфер никеля, полученных и описанных в данной диссертации. Можно сделать вывод, что высокопористые материалы на основе микросфер никеля обладают высокими теплофизическими свойствами по сравнению с подобным классом металлических материалов и сплавов, однако немного и уступают коммерческому никелю в производимых формах губки, углеродистой стали и алюминию.

5.5. Выводы по главе

1. Проведены исследования полых металлических микросфер никеля на возможность их использования в качестве материала для экранирования электромагнитного излучения. Доказано, что они металлические микросферы никеля обладают магнитными потерями в пределах диапазона 1-15 ГГц с максимумом магнитных потерь расположенным на частоте 4 ГГц, отнесённому к ферромагнитному резонансу в магнитных оболочках, сравнимому по поведению с тонкими плёнками с учётом влияния сферической геометрии, что позволяет их считать перспективным материалом для экранирования электромагнитного излучения.

2. Проведены исследования полых металлических микросфер никеля на возможность их использования в качестве катализатора в реакции разложения этанола с целью

получения водорода. Доказано, что они обладают каталитической активностью при низкой температуре 250°C и высокой селективностью по водороду ~ 50%, а композитные нанопорошки Ni/Al₂O₃ обладают каталитической стабильностью на протяжении двух десятков часов.

3. Проведены исследования высокопористого материала на основе полых металлических микросфер никеля на возможность его использования в качестве легковесных прочностных металлических изделий. Показано, что материал с самым высоким пределом пористости обладает высоким значением модуля Юнга равным 0.4 ГПа (при П = 92%) для такого класса материалов.

4. Проведены исследования высокопористого материала на основе полых металлических микросфер никеля на возможность его использования в качестве материалов для тепловой защиты. Показано, что температуропроводность высокопористого материала на основе полых микросфер никеля составляет 4,2 мм²/с, что в 5 раз ниже, чем температуропроводность беспористого никеля (22 мм²/с), а теплопроводность примерно в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля (89,8 Вт/(м*К)).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработан модифицированный одностадийный метод синтеза металлического никеля комбинацией методов горения растворов и пиролиза аэрозолей в виде наноструктурированных полых микросферических порошков диаметром 0,3-2 мкм, что достигается за счет проведения экзотермической реакции нитрата никеля с глицином в каплях - микрореакторах и изменения энергетических параметров взаимодействия за счет присутствия пар окислитель – горючее, реагирующих с выделением газообразных продуктов.

2. По результатам экспериментального исследования закономерностей формирования микрочастиц в трубчатом проточном реакторе впервые определено влияние соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы газа-носителя на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей. Показано, в частности, что полые микросферы Ni с наноструктурированными оболочками формируются при температуре выше 500°C и соотношении горючее/окислитель ≥ 2 в неокислительной атмосфере.

3. Впервые исследованы микроструктура и атомно-кристаллическая структура реакционного геля, образующегося из водного раствора нитрата никеля и глицина. Показано, что вначале образуется гель с аморфной структурой, который при термообработке или длительной сушке постепенно кристаллизуется, формируя новый энергетический материал.

4. Методами ДСК и МС исследован механизм пиролиза реакционного геля; с помощью динамической рентгенографии определена динамика образования кристаллических фаз продуктов реакции *in situ* в волне горения частиц реакционного геля. На основании полученных результатов разработана новая макрокинетическая модель формирования полых микросфер из частиц геля.

5. Проведены исследования полых металлических микросфер никеля на возможность их использования в качестве материала для экранирования электромагнитного излучения. Доказано, что они металлические микросферы никеля обладают магнитными потерями в пределах диапазона 1-15 ГГц с максимумом магнитных потерь расположенным на частоте 4 ГГц, отнесённому к ферромагнитному резонансу в магнитных оболочках, сравнимому по поведению с тонкими плёнками с учётом влияния сферической геометрии, что позволяет их считать перспективным материалом для экранирования электромагнитного излучения.

6. Проведены исследования полых металлических микросфер никеля на возможность их использования в качестве катализатора в реакции разложения этанола с целью

получения водорода. Доказано, что они обладают каталитической активностью при низкой температуре 250°C и высокой селективностью по водороду ~ 50%, а композитные нанопорошки Ni/Al₂O₃ обладают каталитической стабильностью на протяжении двух десятков часов.

7. Разработан новый метод получения высокопористых металлических материалов пористостью до 92% на основе спекания полых микросфер никеля методом искрового плазменного спекания.

8. С помощью искрового плазменного спекания без нагрузки полых никелевых микросфер впервые получены материалы с пористостью до 92% и установлен механизм формирования высокопористых структур в данных системах, заключающийся в одновременном уменьшении пористости стенки микросферы (спекание наночастиц), уменьшении диаметров микросфер (с увеличением толщины их стенок) и образовании шеек между микросферами.

9. Проведены исследования высокопористого материала на основе полых металлических микросфер никеля на возможность его использования в качестве легковесных прочностных металлических изделий. Показано, что материал с самым высоким пределом пористости обладает высоким значением модуля Юнга равным 0.4 ГПа (при П = 92%) для такого класса материалов.

10. Выявлен механизм разрушения спечённых пористых образцов в процессе одноосного сжатия, заключающийся в прохождении линии излома по зонам контакта микросфер в случае высокопористых материалов пористостью $\geq 88\%$ и по серединам микросфер при пористости в интервале 53% – 88%. Впервые определена прочность на сжатие отдельных микросфер методом наномеханического тестирования с одновременным наблюдением в просвечивающем электронном микроскопе; результаты показали, что модуль упругости и предел прочности отдельной микросферы выше, чем у спеченного высокопористого материала.

11. Проведены исследования высокопористого материала на основе полых металлических микросфер никеля на возможность его использования в качестве материалов для тепловой защиты. Показано, что температуропроводность высокопористого материала на основе полых микросфер никеля составляет 4,2 мм²/с, что в 5 раз ниже, чем температуропроводность беспористого никеля (22 мм²/с), а теплопроводность примерно в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля (89,8 Вт/(м*К)).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Stix G. Small is big // *The World of Science*. – 2001. – Vol. 11. – P. 24-29.
2. Jurczyk M. *Nanomaterials. Selected Aspects* // Poznan University of Technology. – 2011.
3. Kurzydłowski K., Lewandowska M. *Nanomaterials Engineering Structural and Functional* // Polish Scientific Publishers, Poznan. – 2010.
4. Kowalska-Goralska M., Zygadlik K., et al. The methods for production of nanocompounds and their practical uses // *Chemical Industry*. – 2010. – Vol. 89. – P. 430-433.
5. Shukla V.K., Yadava R.S., et al. Green synthesis of nanosilver as a sensor for detection of hydrogen peroxide in water // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 213. – P. 161-166.
6. Dutta A., Duloi S.K. Tannic acid assisted one step synthesis route for stable colloidal dispersion of nickel nanostructures // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 15. – P. 6889-6896.
7. Schabes-Retchkiman P.S., Canizal G., et al. Ascencio J.A. Synthesis and characterization of monodispersed silver nanoparticles // *Optical Mater.* – 2006. – Vol. 29. – P. 95.
8. Remita S., Mostafavi M., Delcourt M.O. Bimetallic Ag/Pt and Au/Pt aggregates synthesized by radiolysis // *Radiat. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 47. – P. 275-279.
9. Fujimoto T., Mizukoshi Y., Nagata Y., Maeda Y. Sonolytical preparation of various types of metal nanoparticles in aqueous solution // *Scripta Materialia*. – 2001. – Vol. 44. – P. 2183-2186.
10. Vladimir V.B., Valentin N.M., Nikolay V.G. Mechanism of Ni film CVD with a Ni(Ktfaa)₂ precursor on a silicon substrate // *Chem. Vap. Deposition*. 2005. Vol. 11. PP. 368-374.
11. Chen R., Zhou K. Preparation of ultrafine nickel powder by wet chemical process // *Trans. Nonferrous. Met. Soc.* – 2006. – Vol. 16. – P. 1223-1227.
12. Liu Z., Li S., Yang Y., Peng S., Hu Z., Qian Y. Complex surfactant assisted hydrothermal route to ferromagnetic nickel nanobelts // *Adv. Mater.* – 2003. – Vol. 15. – P. 1946-1848.
13. Lan Y., Luo W., Wang X. Emulsion theory and its direction on developing leather fat liquor // *West Leacher*. – 2002. – Vol. 2. – P. 20-25.
14. Patil K. C., Aruna S. T., et al. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications* // World Scientific Publishing. – 2008. – P. 345.
15. Banhart J., Baumeister J. *Production Methods for Metallic Foams* // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1998. – Vol. 521. – P. 121-132.
16. Munir Z.A., U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – P. 763-777.
17. Dudina D., Bokhonov B., Olevsky E. *Fabrication of Porous Materials by Spark Plasma Sintering: A Review* // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – №. 3. – P. 541.

18. Davies G.J., Zhen S. Metallic foams: their production, properties and applications // *Journal of Materials Science*. – 1983. – Vol. 18. – P. 1899-1911.
19. Кронстедт А. Ф. Опыт классификации царства минералов // Перевод: Опыт Кронштетова рудословия с прибавлениями Г.Бринниха, переведенный с немецкого на русский язык Матвеем Курдымановым. СПб. – 1776. – С. 372.
20. Третьяков Ю. Д. «Неорганическая химия» в 3 т. // Академия. – 2007. – Т. 3. – С. 40.
21. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solution // IUPAC. Macrel Dekker. – 1985. – P. 84.
22. Rao C.N.R., John Thomas G., Kulkarni G.U. Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications // Springer-Verlag Berlin and Heidelberg. GmbH & Co. KG. – 2007. – P. 180.
23. Faraji M., et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 7. – №. 1. – P. 1-37.
24. Lu A.H., E.L. Salabas, F. Schueth. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application // *Angew. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – №. 8. – P. 1222-1244.
25. Gubin S.P., et al. Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties // *Russ. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 74. – №. 6. – P. 489-520.
26. Hou Y., et al., Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles // *Appl. Surf. Science.* – 2005. – Vol. 241. – №. 1-2. – P. 218-222.
27. De Caro D., J.S. Bradley. Surface Spectroscopic Study of Carbon Monoxide Adsorption on Nanoscale Nickel Colloids Prepared from a Zerovalent Organometallic Precursor // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13. – №. 12. – P. 3067-3069.
28. Chaudret B., et al. Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties // *Chemistry of Materials.* – 1999. – Vol. 11. – №. 3. – P. 526-529.
29. Luo X., et al. Preparation of hexagonal close-packed nickel nanoparticles via a thermal decomposition approach using nickel acetate tetrahydrate as a precursor // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 476. – 1-2. – P. 864-868.
30. Davar F., Z. et al. Nanoparticles Ni and NiO: Synthesis, characterization and magnetic properties // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 476. – №. 1-2. – P. 797-801.
31. Frey N.A., et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage // *Chemical Society Reviews.* – 2009. – Vol. 38. – №. 9. – P. 2532-2542.
32. Green M., P. O'Brien. The preparation of organically functionalized chromium and nickel nanoparticles // *Chemical communications.* – 2001. – Vol. 19. – P. 1912-1913.

33. Hou Y., et al. Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties // *J. of Mat. Chem.* – 2003. – Vol. 13. – №. 7. – P. 1510-1512.
34. Illy S., et al. First direct evidence of size-dependent structural transition in nanosized nickel particles // *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter: Structure, Defects and Mechanical Properties.* – 1999. – Vol. 79. – №. 5. – P. 1021-1031.
35. Teranishi T., M. Miyake. Novel synthesis of monodispersed Pd/Ni nanoparticles // *Chemistry of Materials.* – 1999. – Vol. 11. – №. 12. – P. 3414-3416.
36. Hinotsu T., et al. Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process // *Journal of Applied Physics.* – 2004. – Vol. 95. – P. 7477-7479.
37. Bahari Y. Mollamahale, D.H., S. K. Sadrnezhad. Surfactant-Free Nonaqueous Route for Preparation of Metallic Nickel Nanoparticles // *Proceedings of the 3rd Conference on Nanostructures (NS2010).* 2010. Kish Island, I.R. Iran.
38. Scherer G.W., Brinker C.J. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* // ACADEMIC PRESS. INC. An Imprint of Elsevier. – 1990. – P. 908.
39. Gong J., et al. Structural and magnetic properties of hcp and fcc Ni nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2008. – Vol. 457. – №. 1-2. – P. 6-9.
40. Yang J., et al. Synthesis and magnetic properties of Mg-doped hexagonal close-packed Ni nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 467. – №. 1-2. – P. 21-25.
41. Wei Z., et al. Microstructural characterization of Ni nanoparticles prepared by anodic arc plasma // *Materials Characterization.* – 2006. – Vol. 57. – №. 3. – P. 176-181.
42. Chang H., H.-T. Su. Synthesis and magnetic properties of Ni nanoparticles // *Reviews on Advanced Materials Science.* – 2008. – Vol. 18. – №. 7. – P. 669-677.
43. Sue K., et al. Synthesis of Ni nanoparticles by reduction of NiO prepared with a flow-through supercritical water method // *Chemistry Letters.* – 2006. – Vol. 35. – 8. – P. 960-961.
44. Lee Y.-i., et al. Preparation of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsion // *Solid State Phenomena.* – 2007. – Vol. – №. 124-126. – P. 1193-1196.
45. Chen D.H., S.H. Wu. Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions // *Chemistry of Materials.* – 2000. – Vol. 12. – №. 5. – P. 1354-1360.
46. Messing G.L., Zhang S.C., Jayanthi G.V. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1993. – Vol. 76. – №. 11. – P. 2707-2726.
47. Okuyama K., Lenggono I. W. Preparation of Nanoparticles via Spray Route // *Chemical Engineering Science.* – 2003. – Vol. 58. – №. 3-6. – P. 537-547.
48. Nagashima K., et al. Preparation of fine Ni particles by the spray-pyrolysis technique and their film forming properties in the thick film method // *J. Mat. Res.* – 1990. – Vol. 5. – P. 28-34.

49. Stopic S., Ilic I., Uskokovic D. Preparation of nickel submicron powder by ultrasonic spray pyrolysis // *Int. J. Powder Metall.* – 1996. – Vol. 32. – P. 59-65.
50. Stopic S., et al. Influence of additives on the properties of spherical nickel particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *J. Mater. Res.* – 1999. Vol. 14. – №. 7. – P. 3059-3065.
51. Che S., Takada K., Takashima K. Preparation of dense spherical Ni particles and hollow NiO particles by spray pyrolysis // *J. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 34. – №. 6. – P. 1313-1318.
52. Che S., Takada K., Mizutani N. Formation of spherical dense nickel particles by pyrolyzing the aerosol of an ammine complex solution in nitrogen atmosphere // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1998. – Vol. 17. – №. 14. – P. 1227.
53. Xia B., et al. The roles of ammonia and ammonium bicarbonate in the preparation of nickel particles from nickel chloride // *J. Mater. Res.* – 2000. – Vol. 15. – №. 10. – P. 2157-2166.
54. Xia B., Lenggoro I.W., et al. Preparation of Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precursor containing ammonia // *J. Mater. Sci.* – 2001. – Vol. 36. – P. 1701.
55. Xia B., Lenggoro I.W., Okuyama K. Preparation of Nickel Powders by Spray Pyrolysis of Nickel Formate // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – Vol. 84. – №. 7. – P. 1425-1432.
56. Kim J.H., Germer T.A., et al. Size-monodisperse metal nanoparticles via hydrogen-free spray pyrolysis // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – №. 7. – P. 518-521.
57. Kim J.H., Babushok V.I., et al. C-Solvent Assisted Spray Pyrolysis for the Generation of Metal Particles // *J. Mater. Res.* – 2003. – Vol. 18. – №. 7. – P. 1614-1622.
58. Wang W.N., Itoh Y., et al. Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low-pressure spray pyrolysis // *Mater. Sci. Eng.* – 2004. – P. 69-76.
59. Kang Y.C., Park S.B. A high-volume spray aerosol generator producing small droplets for low pressure applications // *J. Aerosol Sci.* – 1995. – Vol. 26. – №. 7. – P. 1131-1138.
60. Мержанов А.Г., и др. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций / Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Приоритет открытия – 5 мая 1967 г. Диплом № 287 // *Изобретения.* – 1984. – №. 32. – С. 17-39.
61. Kingsley J.J., Patil K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials // *Mater. Lett.* – 1988. – Vol. 6. – P. 427-432.
62. Ravindranath P., Patil K.C. Preparation, characterization and thermal analysis of metal hydrazine carboxylate derivatives // *Proc. Ind. Acad. Sci.* – 1985. – Vol. 95. – P. 345-356.
63. Bhaduri S., Bhaduri S.B., and Zhou E. Auto Ignition Processing of Nanocrystalline α - Al_2O_3 // *Nanostr. Mater.* – 1996. – Vol. 7. – P. 487-496.
64. Patil K.C., Mimani T. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites // *Mater. Phys. Mech.* – 2001. – Vol. 4. – P. 134-137.

65. Mimani T. Fire synthesis: preparation of alumina related products // *Resonance*. – 2000. – Vol. – №. 5. – P. 50-57.
66. Mimani T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates // *J. Alloys Comp.* – 2001. – Vol. 315. – P. 123-128.
67. Dinka P., Mukasyan A. In Situ Preparation of the Supported Catalysts by Solution-Combustion Synthesis // *J. Phys. Chem.* – 2005. – Vol. 109. – №. 46. – P. 21627-21633.
68. Lan A., Mukasyan A.S. Perovskite-Based Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells // *J. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 26. – P. 9573-9582.
69. Семёнов Н. Н. Тепловая теория горения и взрывов // *УФН*. – 1940. – Т. XXIII, вып. 3. – С. 251-292.
70. Kumar A., Wolf E., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel-Reaction pathways. // *AIChE J.* – 2011. – Vol. 57. – №. 8. – P. 2207-2214.
71. Bera P., et al. Combustion synthesis of nano metal particles supported on α -Al₂O₃: CO oxidation and NO reduction catalysts // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 1801-1805.
72. Aruna S.T., Patil K.C. Combustion synthesis and properties of nanostructured ceria-zirconia solid solutions // *Nanostruct. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 955-964.
73. Bera P., Patil K.C., Jayarama V., Subbanna G.N., Hegde M.S. Ionic dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by combustion method: effect of metal-ceria interaction on catalytic activities for NO reduction, CO and hydrocarbon oxidation // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 196. – P. 293-301.
74. Mimani T., Ghosh S. Combustion synthesis of cobalt pigments: blue and pink // *Curr. Sci.* – 2000. – Vol. 78. – P. 892-896.
75. Aruna S.T., Muthuraman M., Patil K.C. Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet anode material for solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics*. – 1998. – Vol. 111. – P. 45-51.
76. Suresh K., Panchapagesan T.S., Patil, K.C. Synthesis and properties of La_{1-x}Sr_xFeO₃ // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 126. – P. 299-305.
77. Julien C., et al. Combustion synthesis and characterization of substituted lithium cobalt oxides in lithium batteries // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 141-142. – P. 549-557.
78. Patil K.C., Mimani T. Preparation and properties of nanocrystalline magnetic oxides // *Mag. Soc. India Bull.* – 2000. – Vol. 22. – P. 21-26.
79. Anuradha T.V., Ranganathan S., Mimani T., Patil K.C. Combustion synthesis of nanostructured barium titanate // *Scripta Mater.* – 2001. – Vol. 4. – P. 2237-2241.
80. Ianos R., Lazau I., Pacurariu C., Barvinschi P. Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of Ca₃Al₂O₆ powders // *Cem. Concr. Res.* – 2009. – Vol. 39. – P. 566-572.

81. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черногловка, ОИХФ АН. – 1975. – С. 174-188.
82. Зенин А.А. Об ошибках показаний термопар, проходящих через пламя // Инженерно-физический журнал. – 1962. – Т. – № 5. – С. 70-74.
83. Kiminami R.H.G.A., Morelli M.R., Folz D.C., Clark D.E., Microwave synthesis of alumina powders // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2000. – Vol. 79. – P. 63-67.
84. Mukasyan A.S., et al. Mechanism of Reaction Wave Propagation during Combustion Synthesis of Advanced Materials // Chem. Eng. Sci. – 1999. – Vol. 54. – P. 3357-3367.
85. Sarnier S.F. Propellant chemistry // Reinhold Pub. Corp. New York. – 1966. – P. 328-29.
86. Toniolo J.C., et al. Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 4785-4791.
87. Toniolo J., Lima M., et al. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process // J. Materials Research Bulletin. – 2005. – Vol. 40. – P. 561-571.
88. Hwang C-C., et al. Combustion synthesis of Ni Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – P. 382.
89. Chen W., et al. Salt-assisted Solution Combustion Synthesis. In: Combustion Synthesis – Novel routes to Novel Materials // Bentham Science Publishers. – 2010. – P. 141-158.
90. Audreith L.F., et al. The Chemistry of Hydrazine // Wiley, New York. – 1951. – P. 244.
91. Patil K.C., Budkuley J.S., Pai Vernekar V.R. Thermoanalytical studies of hydrazido carbonic acid derivatives // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1979. – Vol. 41. – P. 953-955.
92. Patil K.C., et al. Reaction of hydrazinium hydrazidocarboxylate salts of Mg, Mn, Fe, Co, Ni and Zn // Synth React. Inorg. Met-Org. Chem. – 1983. – Vol. 13. – P. 29-43.
93. Patil K.C. Metal hydrazine complexes as precursors to oxide materials // Proc. Ind. Acad. Sci. – 1986. – Vol. 96. – P. 459-464.
94. Patil K.C., et al. Synthesis and characterization of metal hydrazine nitrate, azide and perchlorate complexes // Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. – 1982. – Vol. 12. – P. 383-395.
95. Kishore K., Patil K.C., Gajapathi D. Mechanistic studies on self-deflagrating solids from temperature profile analysis // Propellant Explosive Pyrotechnics. – 1985. – Vol. 10. – P. 187-191.
96. Deshpande Kishori T. Nanoscale Advanced Materials Using Aqueous Combustion Synthesis // Deshpande Kishori T. Dissertation, etd-03282005-094958. – 2005. – P. 148.
97. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles // Chemical Communications. – 2003. – Vol. 9. – №. 8. – P. 927-934.
98. Karmhag R., et al. Oxidation kinetics of nickel particles: comparison between free particles and particles in an oxide matrix // Solar Energy. – 2000. – Vol. 68. – №. 4. – P. 329-333.

99. Mariam A.A., et al. Bio-synthesis of NiO and Ni nanoparticles and their characterization // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2014. – Vol. 9. – №. 3. – P. 1007-1019.
100. Saxena A., et al. Ni-nanoparticles: an efficient green catalyst for chemo-selective oxidative coupling of thiols // *J. of Molecular Cat. A*. – 2007. – Vol. 269. – №. 1-2. – P. 35-40.
101. Alonso F., Riente P., Yus M. Hydrogen-transfer reduction of carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64. – №. 8. – P. 1847-1852.
102. Dhakshinamoorthy A., Pitchumani K. Clay entrapped nickel nanoparticles as efficient and recyclable catalysts for hydrogenation of olefins // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Vol. 49. – №. 11. – P. 1818-1823.
103. Alonso F., Riente P., Yus M. Wittig-type olefination of alcohols promoted by nickel nanoparticles: synthesis of polymethoxylated and polyhydroxylated stilbenes // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2009. – Vol. 2009. – №. 34. – P. 6034-6042.
104. Alonso F., Riente P., Yus M. Alcohols for the α -alkylation of methyl ketones and indirect aza-wittig reaction promoted by nickel nanoparticles // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 2008. – №. 29. – P. 4908-4914.
105. Li X.K., et al. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15 // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol. 236. – №. 2. – P. 181-189.
106. Li Y., Zhang B., et al. Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 238. – №. 2. – P. 412-424.
107. Pandian C. J., Palanivel R., Dhananasekaran S. Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 23. – №. 8. – P. 1307-1315.
108. Angajala G., Radhakrishnan S. A review on nickel nanoparticles as effective therapeutic agents for inflammation // *Inflammation and Cell Signaling*. – 2014. – Vol. 1. – №. 3. – P. 1-8.
109. Chen M., Zhang Y., Huang B. et al. Evaluation of the antitumor activity by Ni nanoparticles with verbascoside // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Vol. 3. – P. 6.
110. Vaseem M. Green chemistry of glucose-capped ferromagnetic hcp-nickel nanoparticles and their reduced toxicity // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3. – №. 25. – P. 9698-9704.
111. Kwak B., Choi B.H., et al. Synthesis of spherical NiO nanoparticles using a solvothermal treatment with acetone solvent // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2012. – Vol. 18. – P. 11-15.
112. Du N., Fan X., Yu J., Zhang H., Yang D. Ni₃Si₂-Si nanowires on Ni foam as a high-performance anode of Li-ion batteries // *Electrochem. Comm.* – 2011. – Vol. 13. – P. 1443-1446.
113. Jiang S.P., Chan S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells // *J. Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 39. – P. 4405-4439.

114. Ohgren K., Rudolf A., et al. Fuel ethanol production from steam-pretreated corn stover using SSF at higher dry matter content // *Biomass Bioenergy*. – 2006. – Vol. 30. – P. 863-869.
115. Sun Y., Cheng J. Hydrolysis of Lignocellulose Materials for Ethanol Production: A Review // *Bioresource Technology*. – 2002. – Vol. 83. – P. 1-11.
116. Wang W., Wang Y. Steam reforming of ethanol to hydrogen over nickel metal catalysts // *Int J Energy Res*. – 2010. – Vol. 34. – P. 1285-1290.
117. Aupretre F., Descorme C., Duprez D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts // *Catal Commun*. – 2002. – Vol. 3. – P. 263-267.
118. Bion N., Epron F., Duprez D. Bioethanol reforming for H₂ production. A comparison with hydrocarbon reforming // *Catalysis*. – 2010. – Vol. 22. – P. 1-55.
119. Fatsikostas A.N., et al. Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications // *Chemical Comm*. – 2001. – Vol. 9. – P. 851-852.
120. Sun J., Qiu X., Wu F., Zhu W. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – Vol. 30. – P. 437-445.
121. Akdim O., Cai W., Fierro V., Provendier H., A. van Veen, Shen W., Mirodatos C. Oxidative Steam Reforming of Ethanol over Ni-Cu/SiO₂, Rh/Al₂O₃ and Ir/CeO₂: Effect of Metal and Support on Reaction Mechanism // *Topics in Catalysis*. – 2008. – Vol. 51. – P. 22-38.
122. Krалева E., et al. Support effects on the properties of Co and Ni catalysts for the hydrogen production from bio-ethanol partial oxidation // *Int. J. Hyd. En*. – 2013. – Vol. 38. – P. 4380-4388.
123. Zhou G., Barrio L., et al. High activity of Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y} for H₂ production through ethanol steam reforming: tuning catalytic performance through metal–oxide interactions // *Angew. Chem. Int. Ed*. – 2010. – Vol. 49. – P. 9680-9684.
124. Wang W., Wang Z., Ding Y., Xi J., Lu G. Partial Oxidation of Ethanol to Hydrogen over Ni-Fe Catalysts // *Catalysis Letters*. – 2002. – Vol. 81. – P. 63-68.
125. Hou T., et al. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 132-148.
126. Motojimo S., et al. Electromagnetic wave absorption property of carbon microcoils in 12-110 GHz region // *J. Appl. Phys*. – 2003. – Vol. 94. – №. 4. – P. 2325-2330.
127. He Y., Gong R., Nie Y., He H., Zhao Z. Optimization of two-layer electromagnetic wave absorbers composed of magnetic and dielectric materials in gigahertz frequency band // *J. Appl. Phys*. – 2005. – Vol. 98. – №. 8. – P. 084-903.
128. Rousselle D., Berthault A., Acher O., Bouchaud J.P., Zerah P.G. Effective medium at finite frequency: Theory and experiment // *J. Appl. Phys*. – 1993. – Vol. 74. – P. 475.

129. J.R. Liu, et al. Gigahertz range electromagnetic wave absorbers made of amorphous-carbon-based magnetic nanocomposites // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 254-305.
130. J.E. Atwater. Complex dielectric permittivities of the Ag₂O-Ag₂CO₃ system at microwave frequencies and temperatures between 22 °C and 189 °C // *Appl. Phys. A.* – 2002. – Vol. 75. – P. 555-558.
131. Stepan L. Microwave Characterization of Nickel // *PIERS Online.* – 2008. – Vol. 4. – 6. – P. 686-690.
132. Chung D.D.L. Composite Materials: Science and Applications // *Functional Materials for Modern Technologies.* – 2003. – P. 93.
133. Muhammad A.J.E., et al. Effect of nickel nano-fillers on the dielectric and magnetic properties of composites based on rubber in the X-band // *Ap. Ph.* – 2009. – Vol. 97. – P. 157-165.
134. Banhart J., Ashby M.F., Fleck N.A. Metal Foams and Foam Metal Structures, Proc. Int. Conf. Metfoam'99, 14–16 June 1999, Bremen, Germany, MIT Verlag: the proceedings of a conference held in Bremen. – 1999.
135. Evans A.G. Ultralight Metal Structures, Division of Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, MA, USA: the annual report on the MURI programme sponsored by the Defence Advanced Research Projects Agency and Office of Naval Research. – 1998.
136. Gibson L.J., Ashby M.F. Cellular Solids, Structure and Properties // Cambridge University Press. Cambridge. UK. – 1997. – P. 510.
137. Shwartz D.S., Shih D.S., Evans A.G., Wadley, H.N.G. Porous and Cellular Materials for Structural Application // *Materials Research Society Proceedings.* – 1998. – Vol. 521. – P. 225.
138. Method of producing lightweight foamed metal: US Patent №. 4,973,358 / Jin et al., Alcan International Limited, Montreal, Canada, November 27, 1990.
139. Stabilized metal foam body: US Patent №. 5,112,697 / Jin et al., Alcan International Limited, Montreal, Canada, May 12, 1992.
140. Lightweight metal with isolated pores and its production: US Patent №. 5,221,324 / Jin et al., Alcan International Limited, Montreal, Canada, June 22, 1993.
141. Process for shape casting of particle stabilized metal foam: US Patent №. 5,281,251 / Kenny et al., Alcan International Limited, Montreal, Canada, June 25, 1994.
142. Preparation of metal foams with viscosity increasing gases: US Patent №. 3,816,952 / Niebyski et al., Ethyl Corporation, Richmond, Virginia, U.S.A., June 18, 1974.
143. Process for producing shaped slabs of particle stabilized foamed metal: US Patent №. 5,334,236 / Sang et al., Alcan International Limited, Montreal, Canada, August 2, 1994.
144. Particle-stabilized metal foam and its production: US Patent №. 5,622,542 / Thomas et al., Alcan International Limited, Montreal, Canada, April 22, 1997.

145. Ассовский И.Г., и др. Горение металлов как метод получения ультрапористых наноструктурных керамик // Горение и взрыв. – 2014. – № 7. – С. 213-218.
146. Foamed metal and method of producing same: US Patent №. 4,713,277 / Akiyama et al., Agency of Industrial Science and Technology, Tokyo, December 15, 1987.
147. Method of producing metal foam: US Patent №. 2,751,289 / Elliot, J.C., assignor to Bjorksten Research Laboratories, Madison, Wis., a corporation of Illinois, June 19, 1956.
148. Гнедовец А. Г., Анкудинов А. Б., Зеленский В. А., Алымов М. И. Создание высокопористого материала с иерархической структурой методом спекания нанопорошка никеля с использованием бикарбоната аммония в качестве порообразователя // Перспективные материалы. – 2018. – Т. 9. – С. 68-78.
149. Gergely V., et al. The effect of oxide layers on gas-generating hydride particles during production of aluminum foams // MRS Proceedings Library. – 1998. – Vol. 521. – P. 139-144.
150. Miyoshi T., et al. Aluminum foam, ALPORAS, the production process, properties and applications // MRS Online Proceedings Library. – 1998. – Vol. 521. – P. 133-137.
151. Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., и др. Синтез наноструктурированных островковых алюмооксидных покрытий на поверхности макропор иерархически пористого никеля // Доклады Академии Наук. – 2019. – Т. 487. – С. 519-523.
152. Foaming of metal by the catalyzed and controlled decomposition of zirconium hydride and titanium hydride: US Patent №. 3,981,720 / Speed S.F., Swiss Aluminum Limited, Chippis, Switzerland, September 21, 1976.
153. Шустов В. С., Зеленский В. А., Гнедовец А. Г., Алымов М. И. Синтез высокопористого материала на основе механически легированных порошков Cu и Zn методом химического травления // Перспективные Материалы. – 2021. – Т. 12. – С. 71-78.
154. Methods for manufacturing foamable metal bodies: US Patent №. 5,151,246 / Baumeister J., Fraunhofer-Gesellschaft zur Forderung der Angewandten Forschung e.V., Munich, Fed. Rep. of Germany, September 29, 1992.
155. Yu C.J., et al. Metal foams // Adv. Mat. & Proc. – 1998. – Vol. 154. – №. 5. – P. 45-47.
156. Elzey D.M., et al. The influence of internal pore pressure during roll forming of structurally porous metals // MRS Online Proceedings Library. – 1998. – Vol. 521. – P. 252-262.
157. Kearns M.W., Blekinsop P.A., Barber A.C., Farthing T.W. Manufacture of a novel porous metal // The International Journal of Powder Metallurgy. – 1988. – Vol. 24. – P. 59-64.
158. Schwartz D.S., Shih D.S. Titanium foams made by gas entrapment // MRS Online Proceedings Library. – 1998. – Vol. 521. – P. 233-240.
159. Kendall J.M., Lee M.C., Wang, T.A. Metal shell technology based upon hollow jet instability // Journal of Vacuum Science Technology. – 1982. – Vol. 20. – P. 1091-1093.

160. Method and apparatus for producing microshells: US Patent №. 5,055,240 / Lee et al., National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., USA, October 8, 1991.
161. Sypeck D.S., Parrish P.A., Wadley H.N.G. Novel hollow powder porous structures // MRS Online Proceedings Library. – 1998. – Vol. 521. – P. 205-210.
162. Method and apparatus for producing hollow metal microspheres and microspheroids: US Patent №. 4,415,512 / Torobin L.B., Mat. Techn. Corp., Redmond, Wash., November 15, 1983.
163. Method and apparatus for producing gas-filled hollow spheres: US Patent №. 4,344,787 / Wang et al., Nat. Aeronautics and Space Admin., San Marino, California, August 17, 1982.
164. Method for manufacturing porous articles: US Patent №. 5,181,549 / Sharpalov. Yu., Dnepropetrovsk, U.S.S.R., January 26, 1993.
165. Zheng Y., Sridhar, S. Russell K.C. Controlled porosity alloys through solidification processing: a modeling study // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1996. – Vol. 371. – P. 365-398.
166. Zhang S., Fu R., Wu D., Xu W., Chen Z. Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 3209-3216.
167. Krumm M., Pueyo C.L., Polarz S. Monolithic zinc oxide aerogels from organometallic sol-gel precursors // Chem. Mater. – 2010. – Vol. 22. – P. 5129-5136.
168. Ассовский И.Г. и др. Аэрогели: газофазный синтез и структура // Химическая Физика: Вчера, Сегодня, Завтра. Москва, 12–14 октября 2011 г. – С. 52.
169. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Методы исследования характеристик и свойств металлов: исследование металлов на рентгеновском дифрактометре «Дифрей»: лабораторный практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС. – 2013. – С. 137.
170. ГОСТ 20018-74 (СТ СЭВ 1253-78, ИСО 3369-75). Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности (с Изменениями № 1, 2, 3). – М.: 1991.
171. Ковалев И.Д. Рентгенография процессов формирования фаз переменного состава в условиях СВС [Текст]: Диссертация / И.Д. Ковалев. – Черноголовка. – 2014. – С. 127.
172. Ассовский И.Г. и др. Лазерное инициирование энергоемких комплексных соединений ряда металлов // Горение и взрыв. – 2015. – Т. 8. – №. 2. – С. 250-255.
173. Kumar A., et al. Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming // Appl. Cat. – 2011. – Vol. 401. – №. 1. – P. 20-28.
174. Nicolson A.M., Ross G.F. Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques // IEEE Trans. Instr. Meas. – 1970. – Vol. 19. – P. 377.
175. Faraday M. On a peculiar class of acoustical figures and on certain forms assumed by groups of particles upon vibrating elastic surfaces // Philos. Soc. – 1831. – Vol. 121. – P. 299.
176. Kelvin W. T. Hydrokinetic solutions and observations // Philos. Mag. – 1871. – Vol. 42. – P. 362.

177. Taylor G. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1950. – Vol. 201. – P. 192.
178. Rayleigh L. On the crispation of fluid resting upon a vibrating support // Phil Mag. – 1883. – Vol. 15. – P. 50-55.
179. Lang R. J. Ultrasonic atomization of liquids // J. Acoust. Soc. – 1962. – Vol. 34. – P. 6.
180. Kurosawa M., et al. Proceedings of the 1997 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Chicago, IL, 16–19 June 1997. – 1997. – Vol. 2. – P. 801-804.
181. Barreras F., Amaveda H., Lozano A. Transient high-frequency ultrasonic water atomization // Exp. Fluids. – 2002. – Vol. 33. – P. 405.
182. Kumar A., Wolf E., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel-Reaction pathways // AIChE J. – 2011. – Vol. 57. – №. 8. – P. 2207-2214.
183. Trusov, G.V. Spray solution combustion synthesis of metallic hollow microspheres / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, A.S. Rogachev, S.I. Roslyakov, K.B. Podbolotov, A.S. Mukasyan // J. of Physical Chem. C. – 2016. – Vol. 120. – №. 13. – P. 7165-7171.
184. Trusov, G.V. A novel preparation technique of metal and metal oxide microspheres by solution combustion in ultrasonic - generated aqueous aerosols / G.V. Trusov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // XIII Int. Symposium on SHS. – Turkey. – 12-15 October 2015. – P. 216-217.
185. Trusov, G.V. Spray Solution Combustion Synthesis of metal and metal oxide microspheres / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // III International Conf. Nonisothermal Phenomena & Processes. –Russia. – 28–30 November 2016. – P. 44-45.
186. Trusov, G.V. Direct Preparation of Nickel Microspheres by Solution Combustion in Ultrasonic – generated Aqueous Aerosols / G.V. Trusov, D.O. Moskovskih, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // XXIV Межд. конференция «Ломоносов». – Москва. – 10-14 апреля 2017.
187. Trusov, G.V. Novel preparation technique of metal and metal oxide hollow microspheres by spray solution combustion synthesis / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // XIV Int. Symposium on SHS. – Georgia. – 25-28 сентября 2017. – С. 276-278.
188. Трусов Г.В. Синтез сферических полых частиц сплавов переходных металлов (Me = Cu, Co, Ni) методом горения раствора в аэрозоле / Г.В. Трусов, Ж.С. Ермакова, С.И. Росляков // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. – Минск. – 07-09 апреля 2021. – С. 416-420.
189. Пат. 2652202 С2 Российская Федерация, МПК С01В 13/00. Способ получения полых наноструктурированных металлических микросфер / Трусов Г.В. и др.; заявитель и патентообладатель НИТУ МИСиС. – № 2016139790; заявл. 11.10.2016; опубл. 25.04.2018.
190. Пат. 2765970 С1 Российская Федерация, МПК В22F 3/11, С22С 1/08, В22F 3/087. Способ получения высокопористых металлических материалов на основе полых

наноструктурированных микросфер металлов / Трусов Г.В. и др.; заявитель и патентообладатель НИТУ МИСиС. – № 2020133731; заявл. 14.10.2020; опубл. 07.02.2022.

191. Jonsson P.G., Kvick A. Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. III. The crystal and molecular structure of the amino acid [α]-glycine // *Acta Crystallogr. B.* – 1972. – Vol. 28. – P. 1827-1833.

192. Bonaccorsi R., et al. Conformational energy of glycine in aqueous solutions and relative stability of the zwitterionic and neutral forms // *Am. Ch. Soc.* – 1984. – Vol. 106. – P. 1945-1955.

193. Астапов А. В. Температурная зависимость сорбционной емкости ионита в системе глицин - нитрат никеля - ионит АНКБ-35 в интервале 298-338 К / А. В. Астапов, и др. // *Журнал физической химии.* – 2009. – Т. 83. – №. 6. – С. 1165-1168.

194. Vicente Rodríguez-Gonzalez, Eric Marceau, Michel Che, Claude Pepe. Influence of the morphology and impurities of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ on the synthesis of neutral $\text{Ni}(\text{II})$ -amino acid complexes // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2007. – Vol. 180. – №. 12. – P. 3469-3478.

195. Liyanage J. Chemical specification of nickel – glycinate complexation // *Journal of Science of the University of Kelaniya Sri Lanka.* – 2003. – Vol. – №. 1. – P. 1-13.

196. Maneva M., et al. On the Thermal Decomposition of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ and Its Deuterated Analogue // *J. Therm. Anal.* – 1990. – Vol. 36. – №. 2. – P. 577-587.

197. Саибова М.Т. Термическое разложение нитратов // *Хим. ж.* – 1979. – С. 24-27.

198. Freeman, H. C., Guss, J. M., & Sinclair, R. L. Crystal structures of four nickel complexes of glycine and glycine peptides // *Chemical Communications.* – 1968. – Vol. 9. – P. 485.

199. Kim M. K., Martel A. E. Nickel (II) Complexes of Glycine Peptides in Aqueous Solution // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – Vol. 89. – P. 5138-5144.

200. Michel Fleck, Ladislav Bohaty. Glycine nickel nitrate tetrahydrate catena - Poly[[[tetraaquanickel(II)]- μ -glycine- κ 2O:O'] dinitrate] // *Acta Crystallographica Section E.* – 2005. – Vol. 61. – №. 9. – P. 1890-1893.

201. Michel Fleck, Ladislav Bohaty. Glycine magnesium nitrate tetrahydrate Catena-Poly[[[tetraaquamagnesium(II)]- μ -glycine- κ 2O: O'] dinitrate] // *Acta Crystallographica Section E.* – 2005. – Vol. 61. – №. 9. – P. 1887-1889.

202. Clegg W., Lacy O. M., Straughan B. P. Structures of three glycine-bridged polymeric complexes: $[\text{Mn}(\text{glycine})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{glycine})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Co}(\text{glycine})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ // *Acta Cryst.* – 1987. – Vol. 43. – P. 794-797.

203. Kazuhiko Ozutsumi, Hitoshi Ohtaki. An X-Ray Diffraction Study on the Structures of Mono(glycinato) nickel (II) and Tris(glycinato) nickelate (II) Complexes in Aqueous Solution // *of the Chemical Society of Japan.* – 1983. – Vol. 56. – №. 12. – P. 3635-3641.

204. Bezzubov S. I., et al. Synthesis, structure, and optical properties of lanthanum (III),

cerium (III), praseodymium (III), and nickel (II) heterometallic complexes with glycine // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62. – №. 9. – P. 1197-1201.

205. Stosick A. J. The Crystal Structure of Nickel Glycine Dihydrate // J. Am. Chem. Soc. – 1945. – Vol. 67. – P. 365-370.

206. Deshpande K., Mukasyan A., Varma A. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties // Chemistry of materials. – 2004. – Vol. 16. – №. 24. – P. 4896-4904.

207. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ // Издательство «НАУКА» Москва. – 1966. – С. 346.

208. Mukasyan A.S. Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies // The J. of Physical Chem. C. – 2013. – Vol. 117. – №. 46. – P. 24417-24427.

209. Trusov, G.V. Effect of the residual water content in gels on solution combustion synthesis temperature / S.M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, A.A. Khort, S.I. Roslyakov, G.V. Trusov, D.O. Moskovskikh // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2020. – Т. 93. – № 2. – С. 251-261.

210. Ingrid M. Weiss, et al. Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, arginine and histidine // BMC Biophysics. – 2018. – Vol. 11. – №. 1. – P. 1-15.

211. ChemSpider Free Chemical Structure Database. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2017. <http://www.chemspider.com/>. Accessed 01 Nov 2022.

212. Haynes W. Standard thermodynamic properties of chemical substances // CRC Handbook of Chemistry and Physics. – 2013. – P. 5.

213. Banack S.A., Metcalf J.S., Jiang L.Y., Craighead D, Ilag L.L., Cox P.A. Cyanobacteria produce n-(2-aminoethyl) glycine, a backbone for peptide nucleic acids which may have been the first genetic molecules for life on earth // PLoS ONE. – 2012. – Vol. 7. – №. 11. – P. 43-49.

214. Brockner W., Ehrhardt C., & Gjika M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Thermochimica Acta. – 2007. – Vol. 456. – №. 1. – P. 64-68.

215. Нуриев А., Камалутдинов А.М., Зайцева О. Введение в компьютерное моделирование в программном комплексе OpenFOAM. Учебное пособие. Introduction to computer modeling in the OpenFOAM package. – 2021. – С. 65.

216. Helmich R. J., Suslick, K. S. Chemical Aerosol Flow Synthesis of Hollow Metallic Aluminum Particles // Chem. Mater. – 2010. – Vol. 22. – P. 4835-4837.

217. Williamson R., Threadgill, E. A Simulation for the Dynamics of Evaporating Spray Droplets in Agricultural Spraying // Trans. ASAE. – 1974. – Vol. 17. – P. 254-261.

218. Roslyakov S.I., et al. Solution combustion synthesis: Dynamics of phase formation for

- highly porous nickel // *Doklady Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 3. – P. 449.
219. Braconnot H. Experiences Chimiques sur le Suc Gastrique // *J. Pharm.* – 1836. – Vol. 22. – P. 91-93.
220. Franchimont A.P.N.. Nitroglycine // *Rec.* 2. – 1883. – P. 339.
221. Beil, Thorpe. Nitroglycine // – 1917. – P. 467.
222. Miyazaki Y., et al. Production of nitraminoacetic acid by *Streptomyces noursei* 8054-MC3 // *J. Antibiot (Tokyo)*. – 1968. – Vol. 21. – №. 4. – P. 279-282.
223. Kristina M.M., et al. Iron-Dependent Enzyme Catalyzes the Initial Step in Biodegradation of N-Nitroglycine by *Variovorax* sp. Strain JS1663 // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2017. – Vol. 83. – №. 15. – P. 10.
224. Bernard Leroy. Collision between two balls accompanied by deformation: A qualitative approach to Hertz's theory // *American J. of Physics*. – 1985. – Vol. 53. – №. 4. – P. 346-349.
225. Гегузин Я.Е. Физика спекания // М.: Наука. – 1984. – С. 312.
226. Trusov, G.V. High porous cellular materials by spray solution combustion synthesis and spark plasma sintering / G.V. Trusov, A.B. Tarasov, D.O. Moskovskikh, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 779. – P. 557-565.
227. Трусов, Г.В. Получение пористых металлических материалов на основе микросфер никеля методом ИПС / Г.В. Трусов, А.Б. Тарасов, Д.О. Московских, А.С. Рогачев // Ежегодная научная конф. ИСМАН. – Россия. – 14-15 марта 2018. – С. 53-55.
228. Trusov G.V. Metal foams fabricated by spray SCS and SPS / G.V. Trusov, A.S. Rogachev // *XV Int. Symp. on SHS. – Russia. – 16-20 september 2019. – P. 480-481.*
229. Wang W., Wang Y. Steam reforming of ethanol to hydrogen over nickel metal catalysts // *International Journal of Energy Research*. – 2010. – Vol. 34. – №. 14. – P. 1285-1290.
230. Yong Y., Yang Y., Wen X., Jun D. Microwave electromagnetic and absorption properties of magnetite hollow nanostructures // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – P. 517-521.
231. Han M.G., et al. Microwave permeability of single cobalt nanotube studied by micromagnetic simulations and generalized Snoek's law // *Sci. Tecn.* – 2014. – Vol. 57. – P. 254.
232. Gong M.G., Kirkeminde A., Skomski R., Cui J., Ren S.Q. Template-Directed FeCo Nanoshells on AuCu // *Small*. – 2014. – Vol. 10. – P. 4118.
233. Bottcher C. J. F. *Theory of Electric Polarization* // Elsevier. – 1952. – P. 363.
234. Feng Y. T., et al. Electromagnetic and Absorption Properties of Carbonyl Iron/Rubber Radar Absorbing Materials // *IEEE Trans. on Magnetics*. – 2006. – Vol. 42. – №. 3. – P. 363-368.
235. Schaedler T.A., Jacobsen A.J., et al. Carter Ultralight metallic Microlattices // *Science*. – 2011. – Vol. 334. – P. 962-965.
236. Fedorov A. Analysis of the adequacy and selection of phenomenological models of the

elastic properties of porous powder materials // *J. Mater. Sci.* – 2017. – Vol. 52. – P. 2964-2973.

237. Taylorand R.E., Clark L.M. Finite Pulse Time Effects in Flash Diffusivity Method // *High Temp. High Pressures.* – 1974. – Vol. 6. – P. 65-71.

238. Larson K.B., et al. Correction for Finite Pulse Time Effects in Very Thin Samples Using the Flash Method of Measuring Thermal Diffusivity // *J. Appl. Phys.* – 1967. – Vol. 38. – P. 465.

239. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники // М.: Атомиздат. – 1967. – С. 474.

240. Ranut P., Nobile E. On the effective thermal conductivity of metal foams // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2014. – Vol. 547. – P. 12-21.

241. Solorzano E. et al. Thermal conductivity of metallic hollow sphere structures: An experimental, analytical and comparative study // *Mat. Let.* – 2009. – Vol. 63. – P. 1128-1130.

242. Ogushi T., Chiva H. Measurement and analysis of effective thermal conductivities of lotus-type porous copper // *J Appl Phys.* – 2004. – Vol. 95. – P. 5843-5847.

243. Bhattacharya A., Calmidi V.V., Mahajan R.L. Thermophysical properties of high porosity metal foams // *Int J Heat Mass Transfer.* – 2002. – Vol. 45. – P. 1017-1031.

244. Babcsan N., Meszaros I., Herman N. Thermal and Electrical Conductivity Measurements on Aluminum Foams // *Materialwiss. Werkst.* – 2003. – Vol. 34. – P. 391-394.

245. Solorzano E., et al. Thermal Conductivity of AZ91 Magnesium Integral Foams Measured by the Transient Plane Source Method // *Mater Lett.* – 2008. – Vol. 62. – P. 3960-3962.

246. Solorzano E., et al. Thermal conductivity of cellular metals measured by the transient plane sour method // *Adv Eng Mater.* – 2008. – Vol. 10. – P. 371-377.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2652202

Способ получения полых наноструктурированных металлических микросфер

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Росляков Сергей Игоревич (RU), Трусов Герман Валентинович (RU), Тарасов Алексей Борисович (RU), Мукасьян Александр Сергеевич (RU), Рогачев Александр Сергеевич (RU), Гудилин Евгений Алексеевич (RU)*

Заявка № 2016139790

Приоритет изобретения 11 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 25 апреля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 11 октября 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2765970

Способ получения высокопористых металлических материалов на основе полых наноструктурированных микросфер металлов

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Трусов Герман Валентинович (RU), Росляков Сергей Игоревич (RU), Московских Дмитрий Олегович (RU), Рогачев Александр Сергеевич (RU), Мукасьян Александр Сергеевич (RU)*

Заявка № 2020133731

Приоритет изобретения 14 октября 2020 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 07 февраля 2022 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 14 октября 2040 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

