

## РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Подболотов К.Б., Волочко А.Т., Хорт А.А., Шегидевич А.А.

*Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск  
Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск  
Белорусская государственная академия авиации, Минск  
k.podbolotov@yahoo.com*

Создание новых материалов, характеризующихся нанокристаллической структурой является одной из важных задач материаловедения на современном этапе. Преимущество использования наноматериалов обусловлено проявлением у них уникальных свойств, связанных с тем, что половина, или даже больше атомов отдельной частицы находится у ее поверхности, что обуславливает высокую реакционную и каталитическую способность. Размерные эффекты оказывают влияние на магнитные и электрофизические свойства материалов. При этом характер изменения свойств от размера зерна очень индивидуален и зависит как от физической природы исследуемого свойства, так и от физико-химических особенностей материалов.

Получение наноматериалов традиционными методами сталкивается с большими трудностями, которые связаны с длительностью подготовительных или основных операций, зачастую невозможностью использовать универсальные методики для синтеза различных типов материалов, рекристаллизационными процессами при высокотемпературном синтезе и агрегацией частиц при измельчении. В последнее время активно развивается перспективное направление получения наноматериалов различных функциональных классов: керамики, металлов и металлокерамических композитов с применением метода горения растворов (Solution Combustion Synthesis) [1-9].

Суть метода заключается в горении реакционных сред, созданных растворением исходно твердофазных химических компонентов в жидких средах. Показано, что благодаря особенностям протекания процесса образуется высокопористая структура из наноразмерных кристаллитов. При применении данного метода синтеза в настоящее время получено большое количество различных материалов - наноразмерные металлы, композиции их с оксидами, различные классы оксидных материалов (катализаторы, люминофоры, сегнетокерамика и др.) [1-7]. Типичная структура продуктов формирующихся при синтезе материалов представляет высокопористую пену со средним размером кристаллических образований 30–80 нм.

Большой научный интерес представляет изучение протекания процессов горения растворов в изолированных микрореакторах (микро каплях в газовой фазе) и разработка эффективных методов синтеза материалов в виде полых микросфер которые могут найти применение для экранирования электромагнитного излучения, катализа, добавок для модификации и формирования специальных свойств керамики, аддитивных технологий и др. [8-9]. При этом отмечается рост исследований в области получения наноматериалов на основе металлов, которые привлекают значительный интерес благодаря возможности их успешного применения для создания ферромагнитных жидкостей, элементов памяти, биомедицине, катализе [7-9].

В настоящей работе проведены исследования по получению нанокристаллических металлов при применении совмещенного метода синтеза горением растворов и пиролиза аэрозолей. Схема установки для реализации данного метода синтеза приведена на рисунке 1. Установка представлена УЗ-генератором аэрозоля, системой подачи и фильтрации газа и трубчатой печью.

Получение нанокристаллических металлов представляет собой сложную материаловедческую задачу, поскольку такие металлы обладают весьма высокой химической активностью и легко окисляются при повышенных, а некоторые, и при нормальных температурах.

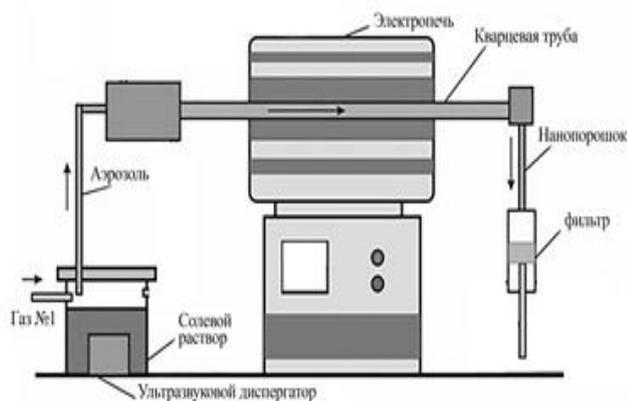


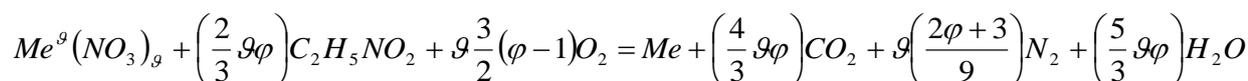
Рисунок 1- Установка проведения синтеза

Методом пиролиза аэрозолей, совмещенным с экзотермическим процессом восстановления, возможно получение переходных металлов, таких как Cu, Co, Ni, Fe. Данные металлы, полученные в нанокристаллическом состоянии перспективны с точки зрения их использования в катализе, магнитных материалов и т.д. При этом, в последнее время, наблюдается устойчивая тенденция к увеличению количества одновременно присутствующих

металлов в составе (вплоть до 4-6 и более элементов, т.н. высокоэнтропийные сплавы).

Целью работы являлось развитие метода синтеза и получение нанокристаллических материалов при совмещении пиролиза аэрозолей и экзотермических процессов восстановления. Решались задачи обеспечения концентрационных и термохимических условий синтеза для протекания процесса восстановления и формирования структуры металлов систем Ni и Cu-Ni.

В качестве исходных компонентов применялись нитраты соответствующих элементов, а в качестве восстановителя использовалась аминокусусная кислота (глицин). Процесс синтеза в общем случае можно описать уравнением реакции:



где  $\varphi$  – отношение восстановителя к окислителю,  $\vartheta$  – валентность металла.

Соотношение восстановителя к окислителю отвечает за процесс протекания взаимодействия, так при  $\varphi = 1$  предполагается стехиометрическое протекание реакции, при  $\varphi > 1$  процесс идет с участием кислорода воздуха, а при недостатке его с образованием углерода, монооксида углерода и др. продуктов неполного окисления органических соединений. В реальных условиях стехиометрическое протекание реакции маловероятно, кроме того присутствует кислород воздуха (адсорбированный, примесный и др.), поэтому принимают  $\varphi > 1$ . Продувку осуществляли аргоном с обеспечением объемного расхода 2 л/мин.

Получены материалы на основе никеля при применении системы никеля – глицин. Исследования показали, что при увеличении  $\varphi$  от 1,25 до 2,00 доля металлической фазы никеля увеличивается от 23 до 85 %, что говорит о протекании более полного взаимодействия в системе. Также фиксируется образование нитрида никеля с максимумом при  $\varphi = 1,50$ , что, видимо, связано с протеканием процесса декомпозиции органического восстановителя с образованием аммиака и/или атомарного азота с последующим их взаимодействием с восстановленным металлом. При увеличении  $\varphi$ , видимо, происходит повышение температуры взаимодействия, что способствует разложению нитрида и снижению его количества.

Проведенные исследования показали, что для получения необходимо применение смесей с  $\varphi \geq 2,0$ . Однако, кроме соотношения восстановителя и окислителя имеется еще фактор управления процессом синтеза – температура в реакторе, в данном случае в трубке по которой продувается аэрозоль. Исследования влияния температуры на фазовый состав проводилось для смесей при  $\varphi = 2,00$  и температуре 600-1000 °С. Данные рентгенофазового анализа показали, что при увеличении температуры в реакторе происходит увеличение интенсивности дифракционных максимумов никеля, что говорит об образовании более совершенной, малодефектной структуры. Так, расчетные значения микронапряжений для фазы никеля при увеличении температуры показывают следующие значения (в % от модуля упругости): 600 °С – 4,5-5,1; 700 °С – 1,1-1,2; 800 °С – 0,8-1,0; 900 °С – 0,65-0,7 и

1000 °С – 0,6-0,5. Кроме того, повышение температуры обеспечивает протекание процесса восстановления более эффективно и количество оксида и нитрида никеля снижается при температуре реактора более 600 °С. Расчет ОКР показывает, что при увеличении температуры происходит укрупнение кристаллитов никеля в материале от 20 до 150 Å.

Исследование структуры полученных порошков, проводилось на электронном сканирующем микроскопе Mira3 Tescan. Полученные данные (рисунок 2) свидетельствуют о формировании микросферических частиц полифракционного состава с размерами 0,5-5 мкм с преобладанием фракции 0,5-1,5 мкм. Проведенный элементный анализ показал, что содержание никеля в частицах составляет не менее 98 %, остальные элементы – кислород, азот, кальций в сумме составляют менее 2 %. При этом можно отметить, что при температуре в реакторе 600 °С формируются сферические частицы более мелких размеров, что, возможно, объясняется неполнотой протекания процесса. Так, происходит удаление воды и сжатие капель аэрозоля с формированием пластичной при повышенных температурах оболочки меньшего диаметра из органо-солевой композиции, при этом частично протекают процессы экзотермического синтеза металлов с выделением газообразных продуктов, однако температура недостаточна для поддержания процесса и реакции тормозятся тепловыми потерями. При охлаждении оболочка частиц затвердевает и формируются сферические частицы малого диаметра. При увеличении температуры реактора процессы синтеза протекают практически полностью с выделением большого количества газообразных продуктов и оболочка частиц, которая находится в пластическом состоянии увеличивается до определенного предела в объеме и утончается. При протекании процесса синтеза в оболочке формируются каналные поры, которые обеспечивают выравнивание давления внутри и снаружи оболочки, что предотвращает ее разрушение. При повышении температуры в реакторе более 700 °С принципиальных отличий в формирующихся микросферических частицах и их размерах не отмечается.

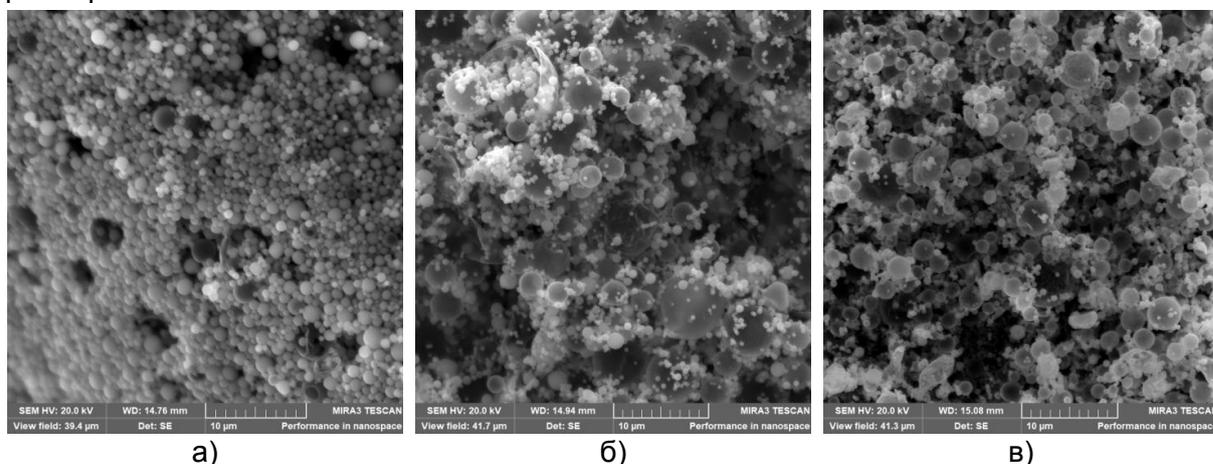


Рисунок 2 – Структура материала на основе никеля, полученного при различных температурах реактора, °С: а – 600; б – 800; в – 1000.

Формирование микросферических частиц можно объяснить следующей схемой (рисунок 3), при помещении частицы аэрозоля (стадия I) в тепловое поле с температурой, значительно превышающей температуру кипения растворителя, происходит быстрая отдача влаги с поверхности частицы (стадия II).

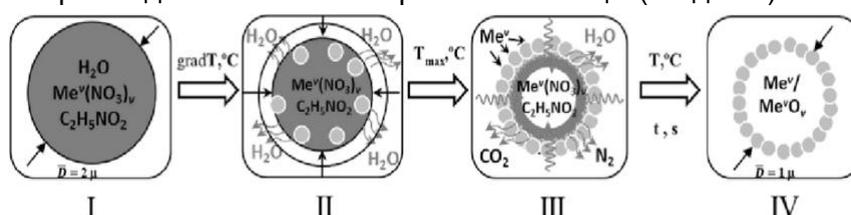


Рисунок 3 – Схема процесса образования полых микросферических частиц из аэрозоля

При этом растворенные вещества формируют твердую оболочку, в которой при дальнейшем разогреве идут экзотермические химические процессы (стадия III) с формированием конечного продукта (стадия IV). Следует отметить, что стабилизация и формирование микросферы в процессе синтеза требует и обеспечивается высокой проницаемой пористостью для выхода образующихся газообразных веществ.

При получении материалов в системе Cu-Ni с использованием глицина отмечается, что количество примесных оксидов незначительно (содержание оксидов не превышает 1,5 %), а также отсутствуют нитриды (рисунок 4). Это, видимо, связано с образованием фаз  $Cu_xNi_{1-x}$ , более устойчивых к окислению, и, кроме того, температура экзотермического процесса при добавлении солей меди повышается. При повышении температуры экзотермического взаимодействия нитриды

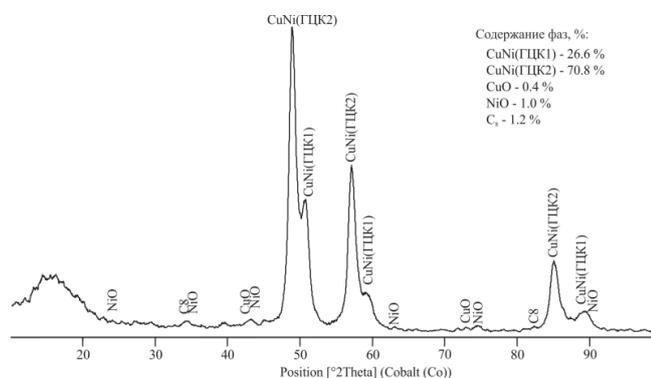


Рисунок 4 – Данные рентгеноструктурного анализа синтезированного порошка Ni-Cu при  $\phi = 2,0$

переходных металлов разлагаются. Следует отметить, что на дифрактограммах четко прослеживается выделение двух фаз на основе меди и их зависимость от  $\phi$ . Известно, что в системе никель-медь при охлаждении выделяются две фазы, кристаллизующиеся в ГЦК решетке. При анализе дифрактограмм выявлено, что соотношение фаз  $CuNi \gamma = CuNi (ГЦК1) / CuNi (ГЦК2)$  при изменении  $\phi$  от 1,25 до 4,0 изменяется от 0,2 до 0,6. Результаты расчета параметров ячейки и ОКР полученных материалов системы медь – никель приведены в таблице.

Таблица – Результаты расчета параметров ячейки и ОКР полученных материалов системы медь – никель

Отношение восстановителя к окислителю ( $\phi$ )	Параметры элементарной ячейки (a), Å		ОКР, Å	
	CuNi (ГЦК1)	CuNi (ГЦК2)	CuNi (ГЦК1)	CuNi (ГЦК2)
1,25	3,64191	3,73999	50-55	70-75
1,50	3,63220	3,74167	48-55	72-76
2,00	3,61919	3,74096	50-60	70-74
4,00	3,61840	3,71105	50-60	35-40

Определение толщины стенок полых микросфер для полученных при использовании метода пиролиза аэрозолей и экзотермического восстановления материалов на основе металлов показало, что значения находятся в пределах 15-50 нм в зависимости от условий синтеза, частный случай приведен на рисунке 5 для системы Cu-Ni.

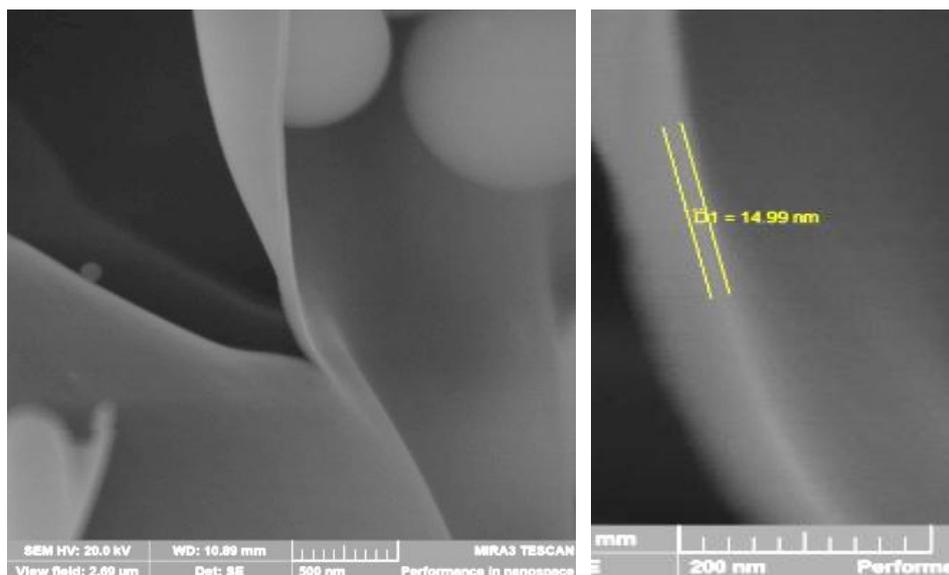


Рисунок 5 – Исследование толщины стенок микросферы для системы Cu-Ni

Полученные при исследовании реализации процессов совмещенного пиролиза аэрозолей и экзотермического синтеза материалов результаты, свидетельствуют о возможности получения нанокристаллических металлов и сплавов в виде микросфер, а также управления процессами синтеза и составом продуктов при изменении состава (соотношения восстановителя и окислителя), а также внешних условий (температура реактора). Показано, что соотношения восстановителя и окислителя ( $\varphi$ ) для получения металлов должно составлять более 2,0, а температура реактора для завершения процессов синтеза и предотвращения роста зерен должна находиться в пределах 700–800 °С.

#### Список источников литературы

- 1 Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications / K.C. Patil [et al.] // Singapore : World Scientific, cop. 2008.– 345 p.
- 2 Aruna, S. T. Combustion synthesis and nanomaterials / S. T. Aruna, A. S. Mukasyan // Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2008, 12. pp. 44–50.
- 3 Khort, A.A. Effect of Reductant Type on Phase Composition and Ferroelectric Behavior of Combustion Synthesized  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  / A. A. Khort, K. B. Podbolotov// International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23, No. 2. – pp. 106–111.
- 4 Khort, A.A. Preparation of  $\text{BaTiO}_3$  nanopowders by the solution combustion method / A. A. Khort, K. B. Podbolotov// Ceramics International. – Vol. 42, Iss. 14. – 2016. – pp. 15343–15348.
- 5 Cross, A. Highly Active and Stable Ni-Cu Supported Catalysts prepared by Combustion Synthesis for Hydrogen Production from Ethanol / A. Cross [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2018. – DOI 10.1016/j.apcata.2018.12.027.
- 6 Вилейшикова Е.В. Люминесценция нанокристаллов  $\text{Eu:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Eu:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Eu:GdAlO}_3$ , синтезированных методом экзотермического горения в растворах / Е. В. Вилейшикова [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017.-Т.84, № 5. — С. 810–820.
- 7 Подболотов, К. Б. Получение нанопорошков металлов и композитов в режиме горения растворов / К. Б. Подболотов, А. Т. Волочко, А. А. Хорт // Перспективные материалы и технологии: монография. В 2-х т. Т. 2 / А. В. Алифанов [и др.]; под ред. В. В. Клубовича. – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – 509 с. – Гл. 9. – С. 171–189.
- 8 Tarasov, A. Spray Solution Combustion Synthesis of Metallic Hollow Microsphere / A. Tarasov [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2016. – Vol. 130. – No 13. – pp. 7165-7171.
- 9 Trusov G.V. High porous cellular materials by spray solution combustion synthesis and spark plasma sintering / G.V.Trusov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 779. – 2018. – pp. 557-565.