

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

РОСЛЯКОВ СЕРГЕЙ ИГОРЕВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ Ni и Fe₂O₃ МЕТОДОМ
СВС В РАСТВОРАХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Профессор А.С. Мукасян

Москва 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1 Общее представление об СВС нанопорошков	13
1.2 Способы получения нанопорошков.....	14
1.2.1 «Классический» СВС	14
1.2.1.1 СВС с последующей химической обработкой.....	15
1.2.1.2 Метод СВС с добавками	16
1.2.1.3 Синтез горением в присутствии углерода.....	17
1.2.2 СВС в растворах	18
1.3 Магнитные материалы на основе нанокристаллических порошков оксида железа	24
1.3.1 Способы получения нано α - Fe_2O_3	24
1.3.1.1 Объемный режим синтеза гематита.....	25
1.3.1.2 Самораспространяющийся режим синтеза гематита	28
1.3.1.3 Импрегнирование пористой матрицы реакционным раствором	30
1.4 Катализаторы производства водорода.....	33
1.4.1 Типы катализаторов для получения водорода из спиртов	33
1.4.2 Параметры для рационального производства катализаторов	34
1.4.3 Устойчивость катализатора к деактивации.....	37
1.4.4 Катализаторы на основе Ni	39
1.5 Постановка задачи	40
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Исходные материалы и способы синтеза	43
2.2 Определение температуры и скорости горения.....	46
2.3 Динамический рентгенофазовый анализ	47
2.4 Термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и масс-спектральный анализ	49
2.5 Методика остановленного фронта горения (ОФГ) закалкой в медном клине ..	50
2.6 Рентгенофазовый анализ	52
2.7 Измерение удельной поверхности методом БЭТ	53
2.8 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	54

2.9 Расчет адиабатических температур горения	56
2.10 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	56
2.11 Определение каталитической активности и селективности	56
2.12 Инфракрасная спектроскопия	57
2.13 Рамановская спектроскопия	57
2.14 Измерение магнитных свойств материалов	58
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$	59
3.1 Особенности формирования реакционных гелей при сушке растворов	59
3.2 Характеристика горения и анализ структуры реакционной волны	61
3.3 Характеристика продуктов горения	63
3.4 Динамика фазообразования твердых продуктов	66
3.5 Динамика образования газовых продуктов	68
3.6 Последовательность структурообразования в реакционном фронте	71
3.7 Механизм протекания реакции	74
3.8 Оценка возможности протекания предложенного механизма в других системах	77
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, ИМПРЕГНИРОВАННОГО В ВЫСОКОПОРИСТЫЙ НОСИТЕЛЬ SiO_2	79
4.1 Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов	79
4.2 Динамика и кинетика фазообразования при горении импрегнированных образцов на воздухе	80
4.3 Характеристика и сравнение микроструктуры продуктов горения, полученных при синтезе на воздухе	81
4.4 Характеристика горения при синтезе импрегнированных образцов в инертной атмосфере аргона и на воздухе	82
4.5 Динамика и кинетика фазообразования при горении импрегнированных образцов в инертной атмосфере	83
4.6 Анализ продуктов горения, полученных при синтезе в инертной атмосфере ..	86
4.7 Каталитическая активность и селективность катализаторов Ni/SiO_2 и Ni	88
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, ИМПРЕГНИРОВАННОГО В МАТРИЦУ SiO_2 С ЗАДАННОЙ КАНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ	92

5.1 Термический анализ образования продуктов реакции.....	92
5.2 Характеристика горения реакционной смеси	93
5.3 Характеристика продуктов, полученных СВС смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ в матрице SiO_2 и методом химического осаждения $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	94
5.4 Анализ продуктов при помощи инфракрасной и рамановской спектроскопии	100
5.5 Исследование магнитных свойств $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	102
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	108
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	110
ПРИЛОЖЕНИЕ А Лабораторный регламент на процесс синтеза высокостойкого катализатора производства водорода из спиртов на основе нанокристаллического Ni	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент РФ: Способ получения ультрадисперсных порошков различных оксидов с узким разделением частиц по размерам	141
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт испытаний катализаторов из нанокристаллического порошка Ni на носителе SiO_2 в реакции разложения этанола с целью получения водорода .	142
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Акт стендовых испытаний магнитных свойств ультрадисперсного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Актуальность работы связана с общей проблемой получения нанопорошков и изделий на их основе, обладающих уникальным комплексом свойств и предназначенных для использования в различных областях науки и техники, в том числе в энергетике. Создание новых источников энергии является важнейшей задачей современности, прежде всего обусловленной быстрым увеличением потребления энергии в мире в связи с бурным мировым экономическим развитием, поэтому ученые всего мира заняты разработкой новых эффективных источников преобразования и хранения энергии, таких как топливные и солнечные элементы, суперконденсаторы и батареи. Таким образом, синтез нанопорошков с высокой удельной поверхностью представляет интерес с позиции их каталитической активности, а ультрадисперсных (меньше 10 нм) – с точки зрения их магнитных характеристик [1-7]. Важнейшими параметрами, непосредственно влияющими на каталитическую активность и стабильность, являются размер частиц активной фазы, удельная поверхность катализатора и распределение металла на поверхности носителя [8]. Уменьшение размеров частиц в магнитных материалах приводит к значительным изменениям таких характеристик как коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и магнитная восприимчивость [9-12]. Размер частиц существенно зависит от условий процесса синтеза.

Большинство методов получения порошков либо не позволяют получать конечный материал с высокой удельной поверхностью и требуемого наноразмера, либо требуют высоких энергозатрат и наличия специального сложного оборудования [13-27].

Бурно развивающимся альтернативным способом синтеза наноматериалов является «горение растворов» (самораспространяющийся высокотемпературный синтез в растворах), который основан на самоподдерживающейся экзотермической реакции взаимодействия компонентов на основе систем, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель (растворимые в воде линейные и циклические органические амины, кислоты и аминокислоты) [1, 28-35]. Основным различием

между синтезом «горение растворов» и «классическим» самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) является состояние исходной реакционной среды. Если для СВС обычно используются смеси твердофазных порошков и масштаб гетерогенности реакционной смеси обуславливается размером частиц, что обычно составляет 1–100 мкм, то в растворах реагенты смешаны на молекулярном уровне, кроме того выделение большого количества газов при взаимодействии реагентов в волне горения облегчает формирование нанопорошков при высоких температурах волны горения. Однако, несмотря на множество материалов (в основном на основе оксидов), полученных синтезом «горение растворов» [30-34, 36-39], механизм формирования твердофазного продукта во фронте волны горения недостаточно изучен и является важной фундаментальной задачей для контроля свойств производимых наноматериалов. Развитие физико-химических основ процесса горения в растворах различных реакционных систем позволит управлять функциональными свойствами порошковых материалов.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в рамках следующих проектов:

- государственный контракт № 14.A18.21.1944 от 14 ноября 2012 г. «Наноструктурные керамические материалы» в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей по научному направлению «Индустрия наносистем»;

- грант НИТУ «МИСиС» № K2-2014-001 на государственную поддержку реализации Программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований для проведения научного исследования по направлению: «Керамические конструкционные наноматериалы; Металлические катализаторы; Реакционные нанофольги; Соединение тугоплавких и разнородных материалов»;

- проект РФФИ № 15-53-04066 от 13 мая 2015 г. «Разработка новых бестемплатных методов синтеза керамических, металлических и металлокерамических материалов различной морфологии».

Цель работы.

Осуществление синтеза горением в растворах нанокристаллических порошков Ni, в том числе на высокопористом носителе SiO₂ для создания высокоактивного и стабильного катализатора производства водорода, а также нанокристаллического порошка Fe₂O₃ с высокой магнитной восприимчивостью.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование закономерностей влияния соотношения восстановитель/окислитель (φ) в растворах на основе систем Ni(NO₃)₂-H₅NC₂O₂ и Fe(NO₃)₃-H₅NC₂O₂ на фазовый состав и микроструктуру продуктов, образующихся в процессе СВС в растворах;
- исследование динамики фазообразования твердых и газовых продуктов во фронте волны горения системы Ni(NO₃)₂-H₅NC₂O₂ для установления механизма формирования твердофазного продукта;
- исследование влияния условий проведения синтеза в растворах на фазовый состав продуктов горения систем Ni(NO₃)₂-H₅NC₂O₂ и Fe(NO₃)₃-H₅NC₂O₂, импрегнированных в высокодисперсный носитель SiO₂, в том числе с заданной канальной структурой;
- исследование каталитических и магнитных свойств, полученных порошков Ni и Fe₂O₃.

Научная новизна работы

1. На основании термодинамических и экспериментальных исследований взаимодействия компонентов в системах нитрат металла-глицин определены равновесные концентрации Me/MeO в зависимости от значений коэффициента φ (0,75-1,75) и показано, что для систем на основе нитратов никеля, меди и кобальта преимущественное формирование металлической фазы происходит при φ ≥ 1,25.

2. На основании данных комплексного анализа (ДРФА, ТГА-ДСК-МС) фазовых превращений, происходящих при химическом взаимодействии компонентов в системе Ni(NO₃)₂ - H₅NC₂O₂ при горении в растворах (φ=0,75-1,75), предложен механизм формирования нанопорошка никеля, заключающийся в том, что при

инициировании процесса горения ($T \sim 250$ °C) одновременно протекают реакции разложения нитрата никеля и глицина с образованием твердофазных NiO, дипептида и 2,5-пиперазиндиона, а также газообразных продуктов N_2O и NH_3 , взаимодействующих между собой с высоким экзотермическим эффектом, тепла которого становится достаточно для протекания самоподдерживающейся химической реакции. При $T > 450$ °C происходит разложение дипептида и 2,5-пиперазиндиона с образованием избыточного количества NH_3 , что приводит к полному восстановлению NiO до металлического Ni.

3. Установлен эффект роста каталитической стабильности Ni катализатора, полученного импрегнированием раствора $Ni(NO_3)_2 - H_5NC_2O_2$ в инертный высокодисперсный носитель SiO_2 , который обусловлен тем, что при осуществлении синтеза в атмосфере инертного газа при $P_{Ar} \geq 0,5$ МПа и концентрации кислорода $< 0,001\%$ масс., происходит пассивация наночастиц никеля с образованием тонкого аморфного слоя оксида никеля, что блокирует их дальнейшее окисление.

4. Показано, что намагниченность синтезированных ультрамелкозернистых порошков $\alpha-Fe_2O_3$ в присутствии магнитного поля достигает значений 21 эме/г при 300 К, что существенно выше, чем у аналогичных порошков, полученных методами химического осаждения и термообработки.

Практическая значимость работы

1. Разработан одностадийный способ получения Ni катализатора с высокой удельной поверхностью ($155 \text{ м}^2/\text{г}$), путем СВС раствора $Ni(NO_3)_2 - H_5NC_2O_2$, импрегнированного в высокодисперсный носитель SiO_2 . Проведены стендовые испытания катализатора из нанокристаллического порошка Ni на носителе SiO_2 в реакции разложения этанола с целью получения водорода. Результаты сравнительных испытаний разработанного катализатора с традиционно используемыми показали, что по стабильности он превосходит известные катализаторы в 1,5-3 раза, при этом срок эксплуатации увеличивается на 67%. Высокие активность и селективность полученного катализатора в реакции разложения этанола с получением водорода при

низкой температуре (200 °С) позволяют рекомендовать его для промышленного использования, в том числе замены дорогостоящих импортных катализаторов.

2. Разработан способ получения α -Fe₂O₃ СВС раствора Fe(NO₃)₃-H₅NC₂O₂ импрегнированного в матрицу SiO₂ с заданной канальной структурой, которая препятствует росту частиц в процессе синтеза, что способствует получению ультратонких порошков с узким фракционным составом (95% частиц размером менее 5 нм).

3. Проведены стендовые испытания магнитных свойств нанопорошка α -Fe₂O₃ со средним размером частиц 3,5 нм в сравнении с порошками, синтезируемыми гидротермальными методами, включающими 6-8 часовую термообработку. Установлено увеличение максимальной намагниченности в 20 раз при 300 К и напряженности магнитного поля 10 кЭ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена использованием современного научно-лабораторного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов. Достоверность полученных результатов также подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах, а также патентом на способ получения ультрадисперсных порошков.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: X и XI всероссийские с международным участием школы-семинары по структурной макрокинетике для молодых ученых (2012, 2013, г. Черноголовка, Россия); 10-я Международная научно-техническая конференция Современные Металлические Материалы и Технологии, 25-29 июня, 2013, г. Санкт-Петербург, Россия; XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, October 2013, TX, USA; Международная научно-техническая конференция – Нанотехнологии функциональных материалов, 24-28 июня, 2014, г. Санкт-Петербург; XII International Conference on Nanostructured

Materials, 13-18 July, 2014, Moscow, Russia; 11-я Международная научно-техническая конференция, Современные Металлические Материалы и Технологии, 23-27 июня, 2015, г. Санкт-Петербург, Россия; XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 12-15 October, 2015, Antalya, Turkey.

Основные положения, выносимые на защиту:

- предложенный механизм взаимодействия компонентов во фронте волны горения, основанный на последовательных стадиях химических реакций и структурных превращений для системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$;
- установленные закономерности фазообразования при горении раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, импрегнированного в высокодисперсный носитель SiO_2 ;
- выявленные особенности получения ультрадисперсного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в матрице SiO_2 с заданной канальной структурой;
- результаты испытаний порошка Ni на носителе SiO_2 в качестве катализатора производства водорода и порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – для определения его магнитных свойств.

Публикации

По материалам диссертации имеется 13 публикаций, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 8 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, патент Российской Федерации. Данные публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы Рослякова С.И.:

1 Cross A, Roslyakov S.I., Manukyan Kh.V., Rouvimov S, Rogachev A.S., Kovalev D.Yu., Wolf E.E., Mukasyan A.S., In Situ Preparation of Highly Stable Ni-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis, The Journal of Physical Chemistry C, 118(45), 26191–26198 (2014);

2 Manukyan Kh.V., Chen Yong-Siou, Rouvimov S., Li P., Li X., Dong S., Liu X., Furdyna J.K., Orlov A., Bernstein G.H., Porod W., Roslyakov S.I., Mukasyan A.S., Ultrasmall $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Superparamagnetic Nanoparticles with High Magnetization Prepared by

Template-Assisted Combustion Process. The Journal of Physical Chemistry C, 118(29), 16264–16271 (2014);

3 Manukyan Kh.V., Cross A., Roslyakov S.I., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., Mukasyan A.S., Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies. The Journal of Physical Chemistry C, 117(46), 24417–24427 (2013);

4 Росляков С.И., Ковалев Д.Ю., Рогачев А.С., Манукян Х.В., Мукасян А.С., Горение растворов: Динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля. Доклады Академии Наук, 449 (3), 313-316 (2013);

5 Росляков С.И., Мукасян А.С., Рогачев А.С. Способ получения ультрадисперсных порошков различных оксидов с узким распределением частиц по размерам // Патент РФ № 2569535; заявл. 29.07.2014; опубл. 27.11.2015, Бюл. № 33. – 7 с.;

6 Roslyakov S.I., Wolf E.E., Cross A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., One-step preparation of highly stable Ni-based supported catalyst by solution combustion synthesis, XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 12-15 October, 2015, Antalya, Turkey, p. 54;

7 Росляков С.И., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Получение высокостабильного катализатора на основе никеля методом горения растворов, 11-я Международная научно-техническая конференция, Современные Металлические Материалы и Технологии, 23-27 июня, 2015, г. Санкт-Петербург, Россия, с. 798;

8 Rosliakov S.I., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Solution Combustion Synthesis of Highly Porous Nickel: Study of Reaction Mechanism, XII International Conference on Nanostructured Materials, 13-18 July, 2014, Moscow, Russia, p. 222;

9 Росляков С.И., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Исследование механизма реакции при синтезе нанокристаллических металлических материалов методом горения растворов, Международная научно-техническая конференция – Нанотехнологии функциональных материалов, 24-28 июня, 2014, г. Санкт-Петербург, с. 342;

10 Roslyakov S.I., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Solution Combustion Synthesis of Highly Porous Nickel: Dynamics of Phase and Microstructure Formation, XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, October 2013, TX, USA, p. 149;

11 Росляков С.И., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Динамика фазообразования и структура реакционной волны при синтезе высокопористого никеля методом горения растворов, 10-я Международная научно-техническая конференция Современные Металлические Материалы и Технологии, 25-29 июня, 2013, г. Санкт-Петербург, Россия, с. 475;

12 Росляков С.И., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Синтез нанокристаллических материалов методом горения растворов: исследование механизма реакции, XI всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетики для молодых ученых, 2013, г. Черноголовка, Россия, с. 54;

13 Росляков С.И., Рогачев А.С., Мукасян А.С., Синтез наноматериалов горением растворов динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля, X всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетики для молодых ученых, 2012, г. Черноголовка, Россия.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных литературных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 5 таблиц, 52 рисунка. Список использованной литературы содержит 214 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В последнее время значительное внимание уделяется проблеме синтеза нанокристаллических порошков, что вызвано, как минимум, двумя причинами. Во-первых, уменьшение размера кристаллитов – традиционный способ улучшения таких свойств материала, как каталитическая активность, активность в твердофазных реакциях, процессах спекания. Вторая причина – проявление веществом в нанокристаллическом состоянии особых свойств (магнитных, оптических и др.), не характерных для объемных материалов и обусловленных проявлением квантовых эффектов. Поэтому получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании материалов нового поколения.

1.1 Общее представление об СВС нанопорошков

Синтез «горением» или самораспространяющийся высокотемпературный синтез известен, как метод производства широкого диапазона материалов для промышленных применений [1, 35, 40, 41]. На сегодняшний день СВС стал весьма популярным эффективным низкочувствительным способом получения наноматериалов, который практикуется в 65 странах. В последнее время в данной области был сделан ряд важных достижений, в частности, разработаны новые катализаторы и наноносители со свойствами, превосходящими свойства материалов, полученных традиционными методами. За последние пять лет проведены исчерпывающие исследования, которые подчеркнули преимущества СВС с точки зрения энергосбережения и охраны окружающей среды. По данной тематике опубликованы несколько книг [42-45] и обзоров [46-50], посвященных как различным способам получения наноразмерных материалов, так и обсуждениям широкого спектра фундаментальных вопросов, связанных с диагностикой и механизмами процесса горения. Особое внимание уделено обсуждению развития синтеза катализаторов, получаемых твердопламенным горением и горением растворов [35]. Установлено,

что при классическом безгазовом (твердопламенном) горении на выходе продукт содержит более грубые частицы, нежели при СВС в растворах.

Целями данного обзора являются описание различных методов и подходов, относящихся к «классическому» СВС наноматериалов, а также критическая оценка последних достижений и новых направлений в области получения наноматериалов СВС в растворах, и их применений в промышленном масштабе. Таким образом, результаты по синтезу наноматериалов «горением» изложены, основываясь на физической природе исходных реакционных сред:

- «Классический» самораспространяющийся высокотемпературный синтез наномасштабных материалов (исходные реагенты находятся в твердом состоянии);
- Синтез материалов «горение растворов» (начальной реакционной средой является раствор).

1.2 Способы получения нанопорошков

1.2.1 «Классический» СВС

Получение нанопорошков традиционным СВС является непростой задачей, поскольку исходные твердофазные реагенты имеют масштаб гетерогенности, находящийся в пределах 10 – 100 мкм. Эта особенность в сочетании с высокой температурой реакции (>2000 К) делает затруднительным синтез наноразмерных структур с высокой удельной поверхностью. Однако, несколько методов синтеза наноматериалов все же были предложены данным способом: СВС с последующим интенсивным размолотом; СВС + механическая активация; СВС с последующей химической обработкой (химическое осаждение); СВС с добавками; синтез горением в присутствии углерода. Поскольку первый способ является общим и хорошо известным [51], а также различные комбинации СВС и механической активации достаточно изучены [52], далее кратко рассмотрены особенности трех оставшихся способов.

1.2.1.1 СВС с последующей химической обработкой

СВС с дальнейшей химической обработкой называется процесс травления СВС порошков в соответствующем разбавленном растворе кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , таким образом растворяются дефектные слои между кристаллитами и удаляемыми примесями) с последующим размолотом в шаровой мельнице. Данный метод был предложен научными исследователями из института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) [53]. Таким подходом получено широкое многообразие тонких порошков, включая нитриды бора, алюминия и кремния. На рисунке 1.1 представлена зависимость удельной поверхности от времени размолот для различных порошков BN: кривая 1 - без химического травления; кривая 2 - с химической обработкой. Анализ микроструктуры продуктов подтверждает, что химобработка в кислоте значительно способствует росту удельной поверхности порошков и снижению размера частиц до наноуровня. Таким образом, химическое травление является более привлекательным способом синтеза нанопорошков по сравнению с механической обработкой синтезированных продуктов, так как приводит к получению чистого продукта и не требует большого количества энергозатрат.

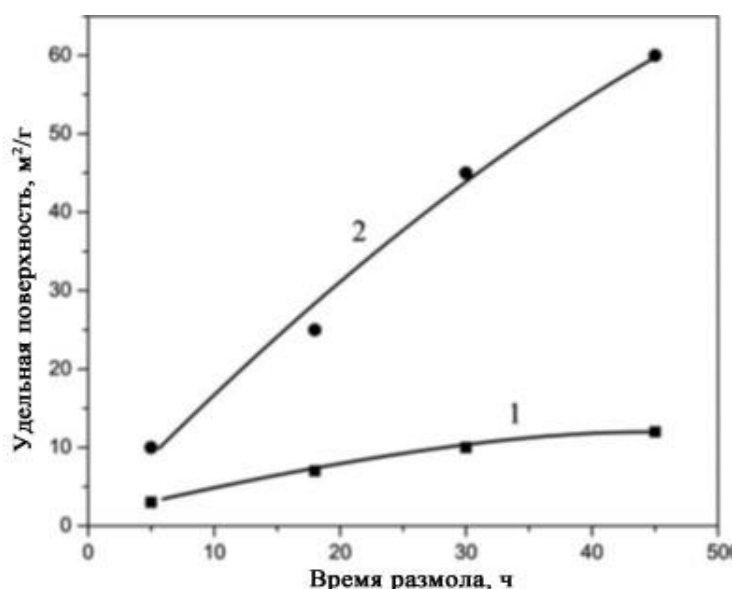


Рисунок 1.1 – Зависимость удельной поверхности от времени размолот для различных порошков: (1) без химической обработки, (2) после химической обработки

Однако, данный метод не всегда эффективен для синтеза широкого разнообразия СВС продуктов, поскольку, желательно, получать наноматериалы непосредственно в волне горения, избегая последующих обработок.

1.2.1.2 Метод СВС с добавками

В иностранной литературе метод известен как alkali metal molten salt assisted combustion [54,55]. В данном методе металл восстановитель (например, Mg) реагирует с оксидом переходного металла (Me_2O_x) в расплаве соли щелочного металла (NaCl) с образованием мелких частиц восстановленного металла. Благодаря теплу, которое выделяется вследствие реакции горения, соль плавится при ~ 1083 К, затем происходит зарождение частиц металла в расплаве NaCl, который защищает их от агломерации и роста (рисунок 1.2). Побочный продукт MgO легко отмывается в растворе кислоты (HCl или HNO_3).

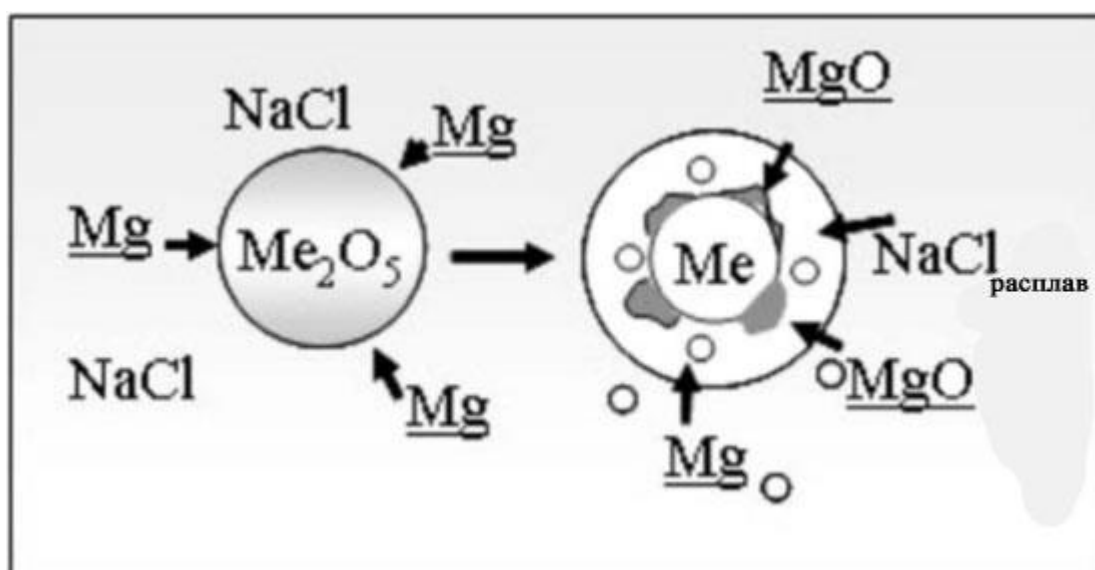


Рисунок 1.2 – Схематическая иллюстрация восстановления металла магнием в расплаве NaCl

Лидером в области производства нанопорошков, по выше описанному методу, является научно-исследовательский центр материалов, находящийся в университете Chungnam (Корея). Недавно ученые из этой группы показали, что методом СВС с

добавками можно синтезировать не только нанопорошки чистых металлов, например, титан [44], молибден [55] или вольфрам [56], но и различные карбиды (TiC [44], WC [57]) и комплексные соединения такие как WC-Co [57]. На рисунке 1.3 представлены микроструктуры синтезированных порошков титана и карбида титана. Данные соединения могут использоваться при производстве твердых сплавов для режущих инструментов и быстроизнашивающихся деталей. Наноккомпозиты WC-Co (50–200 нм) имеют высокие шансы в качестве замены стандартных материалов для инструментов и матриц, так как они обладают экстремально высокой твердостью.

Недостатком данного способа является относительно низкий выход продукта, из-за формирования MgO и различных солей.

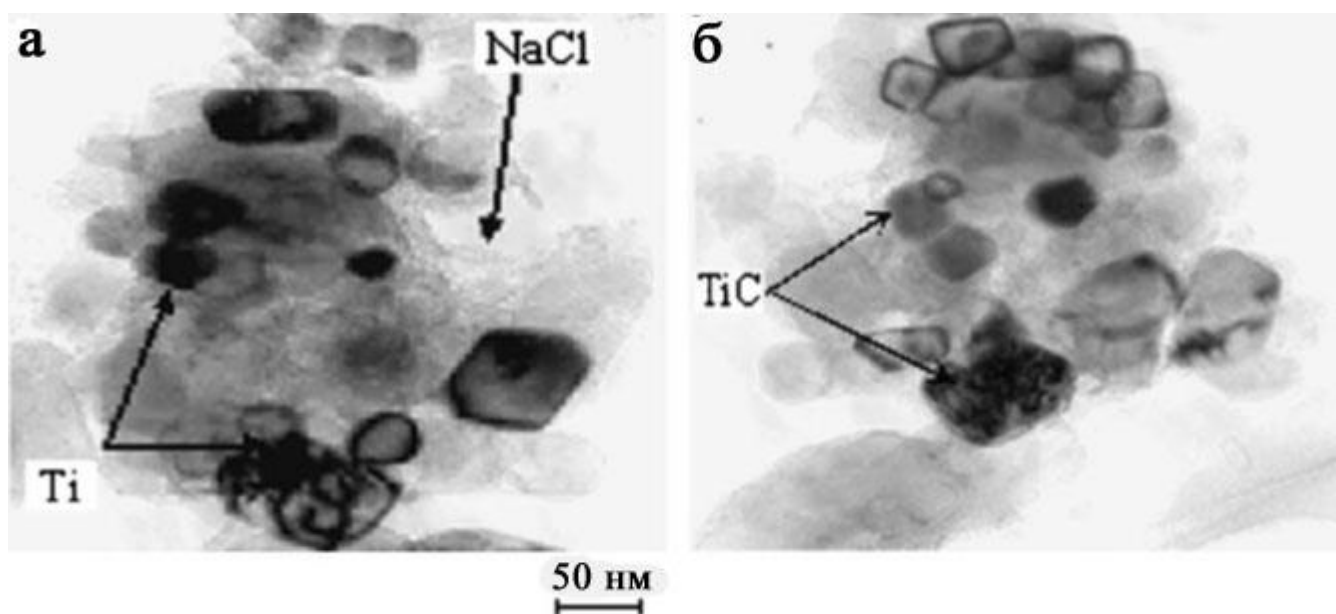


Рисунок 1.3 – ПЭМ: (а) наночастицы титана; (б) наночастицы карбида титана

1.2.1.3 Синтез горением в присутствии углерода

Синтез горением в присутствии углерода является новым технологичным методом производства микронных и наноструктурированных порошков сложных оксидов. Как следует из названия, углерод используется в качестве реакционного топлива вместо чистых металлов, используемых в «классическом» СВС и тем самым делает реакцию газообразной [58,59]. Высокая скорость выделения CO₂ облегчает

синтез высокопористого порошка (~70%), обладающего размером частиц в диапазоне 50 – 800 нм. Данным способом можно получать сегнетоэлектрики (BaTiO_3 , SrTiO_3 , LiNbO_3), мультиферроики (HoMnO_3 , BiFeO_3), компоненты топливных элементов (LaGaO_3 , $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$), материал электрода батареи (LiMn_2O_4), жесткие/мягкие ферриты ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, CoFe_2O_4 , Ni-Zn , Mn-Zn -ферриты, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) и катализаторы для удаления дизельных выбросов (LaCrO_3 , LiCrO_3) [58,59]. Все эти продукты по свойствам превосходят материалы, полученные традиционными методами. Синтез горением в присутствии углерода также позволяет получать такие оксиды, как CaSnO_3 и LaGaO_3 , которые невозможно получить «классическим» СВС из элементов из-за пиррофорной природы металлов (La, Li) или металлов с низкой температурой плавления (Ga, Hg, Cs).

1.2.2 СВС в растворах

Общее определения синтеза горением растворов или СВС в растворах.

Синтез материалов горением растворов представляется универсальным, простым и быстрым процессом, который позволяет эффективно синтезировать различные виды наноразмерных материалов на основе оксидов (начиная от простых бинарных соединений (например, оксиды железа) до сложных легированных фаз (например, перовскиты), с различными физическими и химическими свойствами). Данный процесс включает самоподдерживающуюся реакцию в гомогенном растворе различных окислителей (например, нитратов металлов) и органических восстановителей (например, мочевины, глицин, гидразин). В зависимости от типа прекурсоров, а также условий, используемых для организации процесса, синтез может протекать по двум режимам: объемный взрыв или самораспространяющийся режим. Данный процесс позволяет получать не только наноразмерные оксидные материалы, но и проводить однородное (гомогенное) легирование небольшим количеством примесных ионов редкоземельных металлов за один шаг.

Материалы, получаемые методом СВС в растворах и их применение.

Среди массы статей, опубликованных за последние годы по горению растворов, львиную долю работ занимает синтез люминесцентных материалов [35,39] и катализаторов [1-3]. Последние разработки данного метода связаны с применением материалов [61-62]. В настоящее время весьма обсуждаемой темой в области горения является синтез нанолюминофоров [63-71]. В области электрокатализа огромное количество работ посвящено получению материалов для топливных элементов, суперконденсаторов и батарей. Также большое внимание уделяется синтезу материалов для их дальнейшего применения в качестве твердооксидных и прямых метанольных топливных элементов. В качестве катодов исследовались $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ - $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ композиты с изучением электрохимических характеристик, микроструктуры и химической совместимости [72]. Нанокристаллические порошки Ni/NiO были получены методом горения растворов при помощи микроволнового излучения [73]. Композиционный перовскит-платиновый катализатор, синтезированный непосредственно в волне горения, демонстрирует высокую производительность по сравнению со стандартным Pt-Ru катализатором [74]. Считается, что катализаторы на основе перовскита могут стать ключевым решением недорогого синтеза метанольных топливных элементов. Синтезированный горением легированный вюстит $(\text{A}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-x-y})\text{O}$ из-за более высокой концентрации структурных дефектов показывает более высокие результаты в реакции расщепления воды (выход водорода и способность к регенерации) по сравнению с образцами тех же составов, синтезированных традиционными способами [75].

Наноразмерный композит ZnO/C, полученный методом СВС в растворах, показал более высокую удельную емкость в качестве суперконденсатора по сравнению с микронным порошком ZnO [76]. Слоистая структура LiCoO_2 , образующаяся во время горения, оказалась весьма интересной для производства литий ионных батарей [77]. Также стоит отметить, что синтезированный нанодиоксид титана нашел применение в виде тонкой пленки в фотоэлектрохимических солнечных элементах [78].

Литературные данные, описывающие синтез катализаторов горением растворов для их последующего применения в качестве очистителей воздуха и воды (например, благородный металл, легированный оксидами церия и титана), доказывают, что легирование в оксидах осуществляется не простым замещением металла, а ионным замещением. Улучшение каталитических свойств в таких катализаторах связано с ионным замещением, которое невозможно осуществить любыми другими химическими методами, включая золь-гель процесс. Установлено, что синтез катализаторов, нанесенных на оксидную подложку с высокой удельной поверхностью ($> 200 \text{ м}^2/\text{г}$), возможен путем комбинирования методов горения растворов и импрегнирования [79]. В индийском институте наук впервые получено равномерное стойкое покрытие ($\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$) на кордиеритовом монолите (рисунок 1.4). Данный материал используется в качестве трехкомпонентного катализатора в автомобилях. Кроме того, катализатор LaCoO_3 , осажденный методом СВС в растворах непосредственно на керамический сотовый монолит был протестирован на лабораторном испытательном стенде и показал 50 % конверсии N_2O при среднечасовой скорости подачи газа ($10,000 - 30,000 \text{ ч}^{-1}$) [80]. Таким образом, данный простой и недорогой способ получения катализаторов на носителе обещает большие перспективы для очистки выхлопных автомобильных газов.



Рисунок 1.4 – Непокрытый и покрытый $\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ кордиеритовый монолит

Свойства некоторых других катализаторов, полученных горением растворов, приведены в таблице 1.1 [81-86]. Среди них можно выделить катализатор WO_3 , который способен удалять ~90% такого красителя, как метиловая синь из водного раствора спустя 30 мин после достижения равновесия, в то время как, такой популярный коммерческий фотокатализатор, как Degussa P-25 TiO_2 , показывает лишь небольшую склонность к адсорбции красителя даже после 24 ч [38]. Данный факт наглядно демонстрирует универсальность и эффективность использования метода горения растворов для синтеза катализатора WO_3 . Синтезированный аналогичным образом нано TiO_2 (10 нм), показал большую скорость удаления канцерогенного шестивалентного хрома по сравнению с коммерческим Degussa P-25 TiO_2 [85]. Данный катализатор также может принести пользу при нанесении покрытий на металл и отделочных работах. Горением растворов получен пористый нанокристаллический MgO с удельной поверхностью $107 \text{ м}^2/\text{г}$, который оказался экологически чистым и малотоксичным абсорбентом, способным удалять 97% фторида, присутствующего в воде, по сравнению с восстановленным MgO и коммерческим MgO , которые удаляют лишь 76 % и 17% соответственно [86].

Таблица 1.1 – Катализаторы, полученные горением растворов: применение, размер частиц и используемый для синтеза органический восстановитель

Катализатор	Восстановитель	Размер кристаллитов (РСА), (нм)	Применение
LaBO_3 В = Cr, Mn, Fe, Co	Мочевина	55 – 75	Разложение N_2O до N_2 и O_2
Cu/CeO_2	Мочевина	-	NO_x катализатор
$\text{Ce}_{0.98}\text{Pd}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$	Оксалилдигидразид	30 – 40	Селективное окисление CO
$\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Pd}$	Глицин	7 – 14	Производство водорода из метанола
$\text{WO}_3\text{--ZrO}_2$	Мочевина	10 – 25	Синтез кумарина без растворителя
WO_3	Глицин, мочевина	12 – 59	Удаление органического красителя из воды
TiO_2	Глицин	8 – 12	Восстановление шестивалентного хрома

Катализатор	Восстановитель	Размер кристаллитов (РСА), (нм)	Применение
MgO	Глицин	12 – 23	Удаление фтора из питьевой воды

Металломатричные композиты являются еще одной областью, где широко применяются нанопорошки, полученные горением растворов. В работах [87-89] впервые во время электроосаждения получены порошки оксида циркония, алюминия, церия, иттрия, легированного оксидом церия, алюминия, легированного оксидом циркония и другие на металлической матрице (например, никеле). Установлено, что наночастицы повысили свойства матрицы, включая микротвердость, износостойкость и коррозионную стойкость [87,88]. Подан патент на получение композиционного покрытия с более низким коэффициентом трения, обладающего синергетическим сочетанием повышенной микротвердости, коррозионной стойкости и износостойкости [89]. Однако, при этом приходится преодолевать агломерацию наноразмерных частиц в матрице никеля.

Роль органического восстановителя.

Хорошо известно, что восстановитель является важным компонентом для получения оксидов методом горения растворов. Наиболее популярным и привлекательным органическим восстановителем для получения комплексных керамических порошков с точно контролируемой стехиометрией и равномерным распределением являются мочевины и глицин. Процесс горения глицина с нитратом металла считался, как «экологически чистый процесс». Однако, исследования в работе [90] показали наличие продуктов неполного сгорания CO и NO_x при данном процессе. Следовательно, для применения такой методики в промышленном масштабе стоит серьезно изучить излучение вредных окислов азота и CO. Стоит также заметить, что в последние годы исследователи по всему миру выразили нежелание использовать восстановитель на основе гидразина.

В качестве восстановителя было исследовано большое количество органических соединений: аланин, аспарагин, серин, метилцеллюлоза, ацетат аммония, цитрат аммония и тартрат аммония [91-94]. После первой публикации о

концепции использования смесей [95], было опубликовано огромное количество статей по сочетанию таких прекурсоров, как лимонная и янтарная кислоты [96], лимонная кислота и глицин [97], мочевины, моноэтаноламин, аланин [98] и т.д. Несмотря на то, что комплексные смеси способствуют образованию наноразмерных частиц, во многих случаях требуется дополнительная термообработка для формирования чистых нанокристаллических порошков.

Промышленное применение СВС в растворах.

Стоит отметить, что исследователи концентрируют свое усилие и на промышленном применении синтеза материалов методом горения растворов. Например, был подан патент на устройство для непрерывного синтеза нанопорошков данным методом с производительностью 0,5 – 2 кг/ч (рисунок 1.5) [99]. Это первый шаг к увеличению масштабов производства метода горения растворов. Был запатентован способ получения многофазного карбоната кальция высокой чистоты с использованием синтеза самовоспламеняющегося горения кальция и фосфатных солей [100]. Стоит отметить, что поданы и применены в промышленности два патента по получению Pt катализаторов, легированных оксидом церия ($\text{Ce}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_2$), для использования в закрытых свинцово-кислотных аккумуляторных батареях.

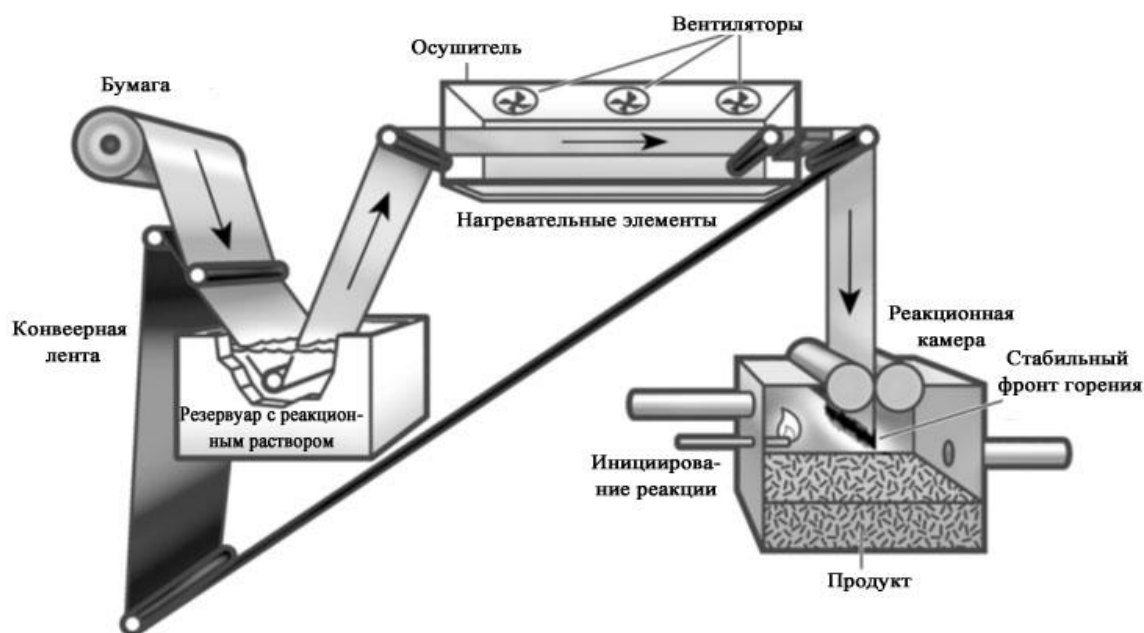


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение установки непрерывного синтеза нанопорошков горением импрегнированного активного слоя.

Наравне с этим свое промышленное применение для вывесок рекламной продукции нашли Ba/Sr гексаалюминаты легированные Eu^{3+} . Подан патент на получение покрытий из оксида церия, основанный на одностадийном методе получения горением растворов [101].

1.3 Магнитные материалы на основе нанокристаллических порошков оксида железа

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является полупроводником n-типа ($E_g=2,1$ эВ) и наиболее термодинамически стабильной фазой оксида железа (III). Из-за низкой себестоимости производства и малой токсичности гематит интенсивно рассматривается в различных областях применения, включая катализ [102,103], пигменты [104,105], газовые датчики [106,107], оптические устройства [108-110], очистка воды [111,112] и др. Магнитным свойствам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также уделено много внимания [113-116]. Кристаллический $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является антиферромагнитным при температуре ниже ~ 260 К (точка Морины) и проявляет слабый ферромагнетизм между 260 и 950 К.

1.3.1 Способы получения нано $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Огромное количество работ посвящено получению наноразмерного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с целью повышения его эффективности для существующих применений. На сегодняшний день при помощи различных химических способов успешно синтезируются материалы с различной размерностью, такие как: наночастицы, наностержни, нанопроволоки, нанотрубки, нанокольца, наноленты, а также полые и пористые наноструктуры [117-124]. Химические методы обеспечивают огромное разнообразие морфологии гематита, которую можно регулировать изменением состава раствора, температурой, поверхностно активными веществами и т.д. Синтезом из паровой фазы наноструктуры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ образуются посредством контролируемого окисления железа или путем осаждения аэрозолей оксида железа. Такие процессы в основном обеспечивают синтез соответствующих одно- или двумерных наноструктур и пористых иерархических наноархитектур.

Среди разнообразия методов синтеза наиболее исследуемым является способ получения наноматериалов при помощи темплета (матрицы). Например, для получения полых сфер и нанотрубок гематита в качестве матрицы используются сферические углеродные наночастицы [125,126] или углеродные нанотрубки [127]. В этих случаях сначала подготавливают прекурсоры пентакарбонила железа или нитрата с углеродной матрицей при помощи химических методов. Последующий отжиг прекурсоров (750 К, в течение 4 ч) формирует кристаллический гематит с формой исходной матрицы. Для получения нанотрубок гематита с различными диаметрами был предложен метод термического разложения нитрата железа [128], гидроксида железа (III) [129] и ацетилацетоната железа (III) [130] внутри анодного оксида алюминия или поликарбонатных мембран при 600-850 К в течение 5 ч. Недавно метод контролируемого пиролиза был предложен для синтеза кластеров наночастиц гематита, где в качестве матрицы использовались железосодержащий металлоорганический каркас [131] и ферритин [132]. Также для создания мезопористого гематита (с диаметром пор 3 –30 нм) исследовались различные триблок-сополимеры [133] или матрица SiO₂ [134]. Все представленные подходы предполагают синтез гематита при помощи наноразмерного темплета с последующей высокотемпературной (650 – 850 К) и длительной (4 – 6 ч) термообработкой, что зачастую не позволяет получать продукт желаемого наноразмера.

1.3.1.1 Объемный режим синтеза гематита

Как было упомянуто выше, большинство реакционных систем являются довольно экзотермическими для обеспечения высокой температуры реакции, которой достаточно для распространения волны горения. Термодинамические расчеты адиабатической температуры горения и равновесные фазовые составы для системы нитрат железа – глицин с начальной температурой 300 К (т.е. без нагрева) приведены на рисунке 1.6. Из графика видно, что, даже имея 9 молекул связанной воды, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O показывает адиабатическую температуру горения, при стехиометрическом соотношении превышающую 1200 К.

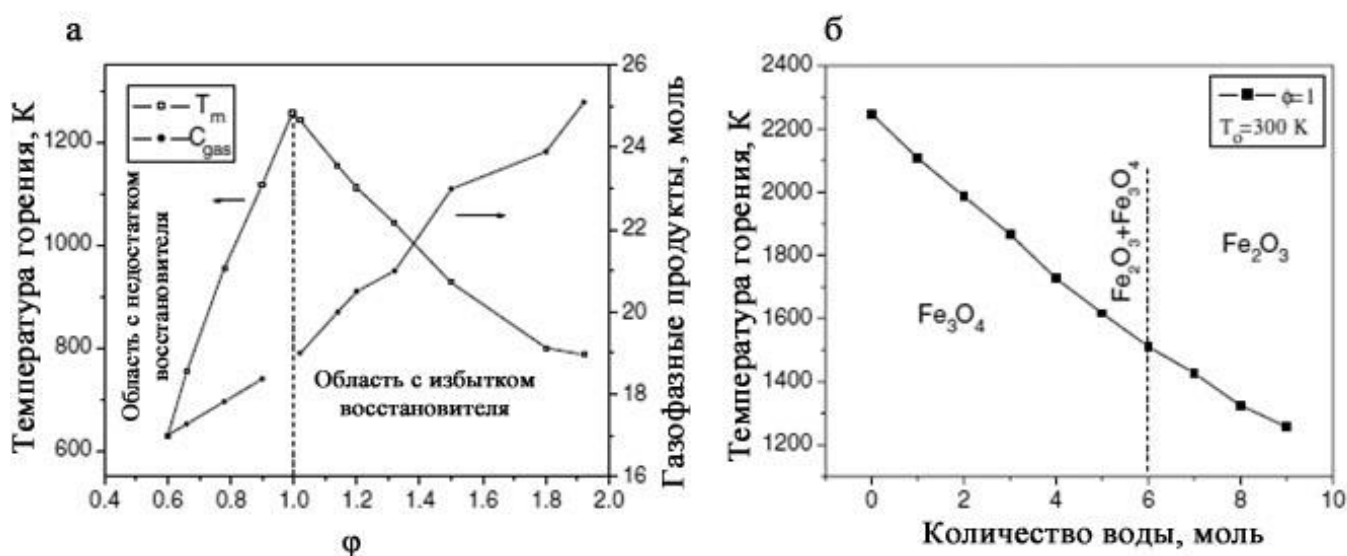


Рисунок 1.6 – Адиабатические температуры горения и равновесные продукты системы нитрат железа – глицин в зависимости от: а) начального состава смеси; б) количества воды в растворе

Температура увеличивается с уменьшением количества воды и для системы, не содержащей связанную воду, достигает 2200 К. Важно отметить, что изменение температуры горения ведет к изменению состава равновесных продуктов: при $T_{ад} < 1400$ К образуется фаза Fe_2O_3 , в то время как при $T_{ад} > 1500$ К главной фазой является Fe_3O_4 (рисунок 1.6 б). Увеличение количества восстановителя приводит к увеличению количества газовых продуктов (рисунок 1.6 а), которые играют важную роль при формировании удельной поверхности продуктов [31].

Температурно-временной профиль объемного режима горения системы нитрат железа-глицин представлен на рисунке 1.7. Вначале раствор равномерно нагревают со скоростью 10 К/мин до точки кипения воды. Этот этап протекает относительно медленно (2 мин для раствора без связанной воды и >5 мин для раствора, содержащего связанную воду) в постоянном температурном режиме, в течение которого испаряется вся свободная и частично связанная вода.

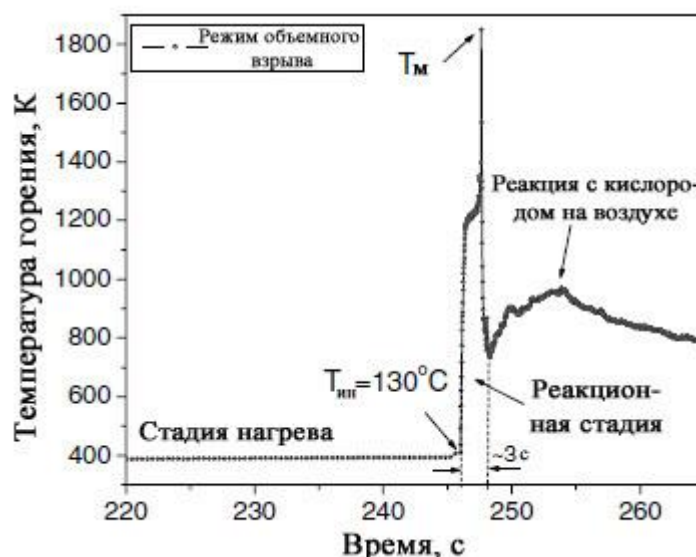


Рисунок 1.7 – Температурно-временной профиль процесса горения, объемный взрыв

Следующая стадия называется стадией нагрева, которая характеризуется большей скоростью нагрева (12 К/мин) и заканчивается при температуре инициации ($T_{ин} \sim 130^\circ\text{C}$). Далее происходит объемная реакция, и температура резко растет до максимального значения $T_m \sim 1800\text{ K}$. На этом этапе наблюдается быстрая реакция в растворах. Продолжительность охлаждения зависит от количества используемой смеси. Синтез сопровождается значительным увеличением объема среды. Объем конечного продукта может в 30 раз превышать объем начального раствора. Как было показано ранее [31] в системе нитрат железа – глицин температура самоиницирования ($T_{ин}$) связана с быстрой реакцией между HNO_3 (формирующемся при гидролизе нитрата железа) и глицином и соответствует температуре разложения нитрата железа. Таким образом, характеристическая температура системы ($T_{ин}$) не зависит от теплотер. Примечательным является тот факт, что описанное поведение абсолютно аналогично поведению гетерогенных реакционных смесей твердых порошков [135,136].

Максимальная температура горения (в отличие от температуры самоиницирования) может быть легко изменена при помощи условий эксперимента: отношением восстановителя к окислителю; окружающей атмосферой. Еще одним

дополнительным параметром, влияющим на свойства материала, является состав восстановителя. Доказано, что использование сложных восстановителей и окислителей является привлекательной методологией для контроля состава продукта и его свойств [31,137]. Оптимизированием параметров синтеза можно синтезировать порошки оксида железа с тонко кристаллической структурой и площадью поверхности в диапазоне 50 – 175 м²/г непосредственно в волне горения, избегая дополнительной процедуры термообработки. На рисунке 1.8 представлены характерные микрофотографии синтезированных порошков γ -Fe₂O₃ (СЭМ и ПЭМ). Видно, что порошковые агломераты состоят из тонких зерен оксида железа (~10 нм).

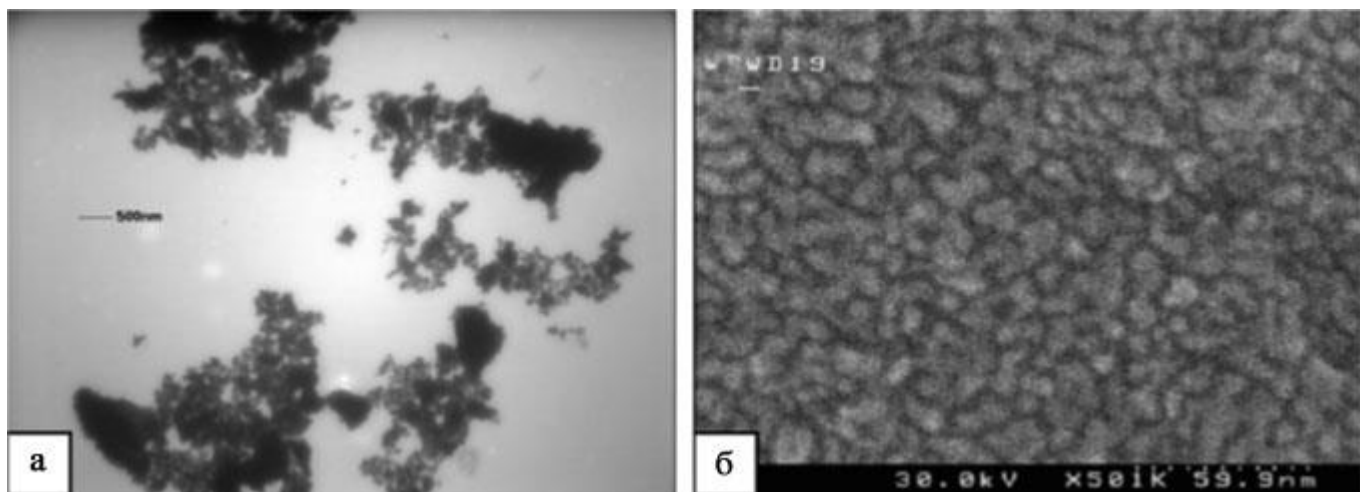


Рисунок 1.8 – Микроструктура порошка Fe₂O₃ синтезированного объемным горением растворов: (а) ПЭМ и (б) СЭМ

Тем не менее, следует отметить, что в связи со взрывным характером режима, он становится менее управляемым по сравнению с самоподдерживающимся режимом горения.

1.3.1.2 Самораспространяющийся режим синтеза гематита

Для большинства экзотермических систем реакция может проходить в самораспространяющемся режиме. Реакция в таких системах может быть инициирована при помощи нагретой электричеством металлической проволоки. Для

некоторых систем, например, нитрат меди – глицин, СВС в растворе можно инициировать при комнатной температуре без подогрева смеси. Однако, для инициирования системы нитрат железа – глицин требуется минимальный нагрев до $T_0 = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рисунке 1.9 представлены температурно-временные профили стехиометрического состава, полученные при разных начальных температурах (T_0). Видно, что при увеличении T_0 увеличивается и максимальная температура горения. Стоит отметить, что изменение максимальной температуры не может быть объяснено простым отношением $T_m = T_0 + Q/c_p\rho$. Для объяснения данного эффекта необходимо понимать, что к молекуле нитрата железа присоединены 9 молекул воды. Вода испаряется, в то время как фронт волны горения распространяется вдоль реакционной среды. При более высокой начальной температуре в реакционном фронте испаряется меньшее количество воды, что приводит к большей температуре горения (рисунок 1.6 б). Данное утверждение объясняет более низкую температуру горения, полученную в режиме СВС по сравнению с режимом объемного взрыва (сравнение рисунок 1.7 и 1.9).

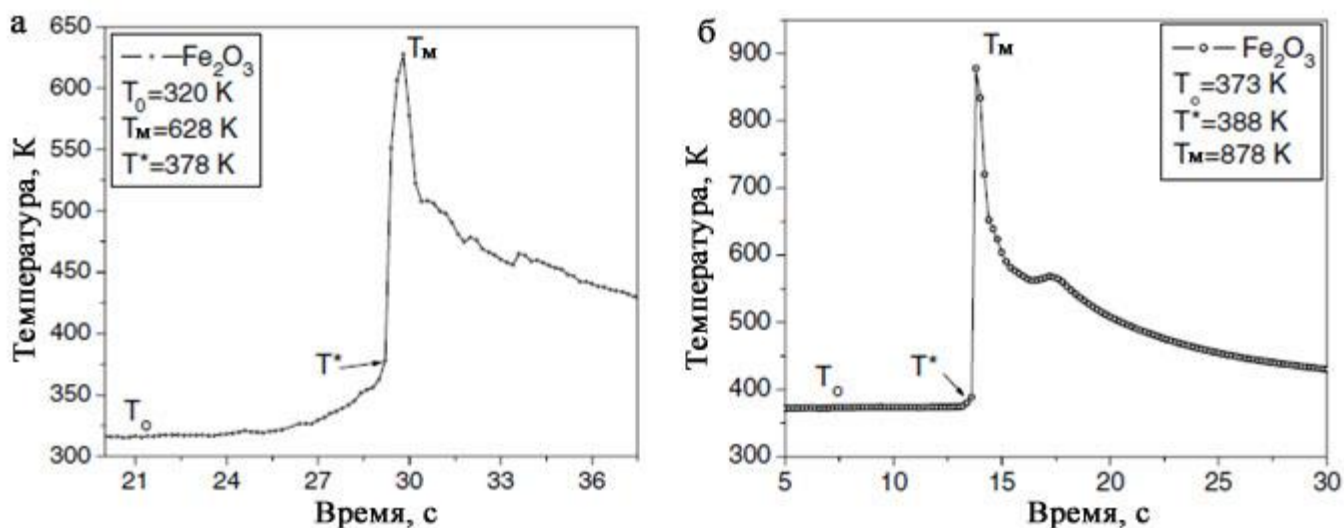


Рисунок 1.9 – Температурно-временные профили, полученные при синтезе системы нитрат железа – глицин в режиме СВС при разных температурах подогрева: (а) $T_0 = 320\text{ K}$; (б) $T_0 = 373\text{ K}$

Стоит отметить, что и скорость распространения реакционного фронта очень чувствительна к изменению начальной температуры (рисунок 1.10).

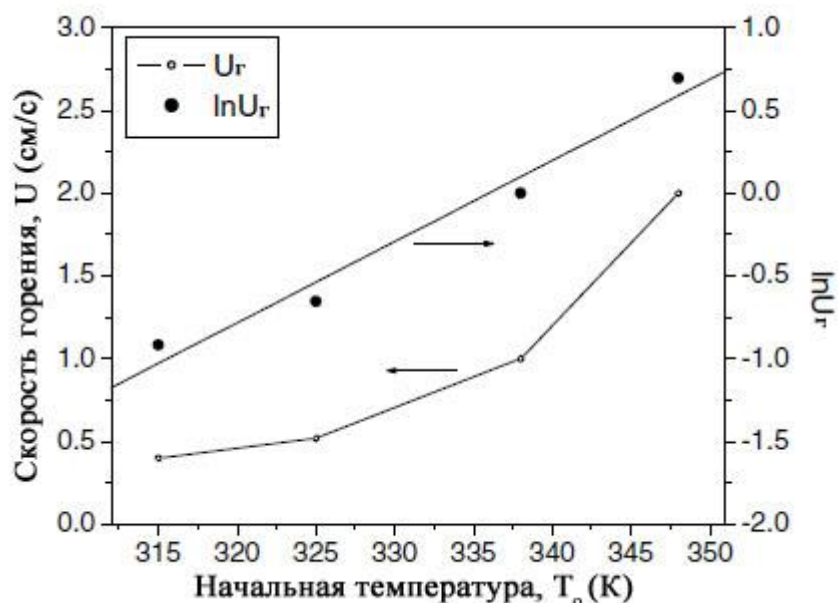


Рисунок 1.10 – Скорость горения как функция от начальной температуры

Удельная площадь поверхности продукта тоже зависит от начальной температуры горения. Более низкая начальная температура среды приводит к более низкой температуре горения, что в свою очередь обеспечивает более высокую удельную поверхность. Примечательно, что для данной системы удельная поверхность продукта, полученного в режиме объемного горения, ниже, чем при самораспространяющемся виде горения. Аналогичные результаты наблюдались при синтезе комплексных оксидов, например, LaFeO_3 перовскитов (система $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – глицин).

Таким образом, режим протекания реакции является одним из наиболее важных параметров для контроля свойств продуктов. Для многих применений, включая катализ, очень важно получать материал с высокой удельной поверхностью $>200 \text{ м}^2/\text{г}$. Для достижения данной цели исследователи предлагают другой подход [79], который основан на импрегнировании реакционным раствором пористых сред.

1.3.1.3 Импрегнирование пористой матрицы реакционным раствором

Для получения материалов с высокой удельной площадью поверхности требуется менее активная пористая среда, называемая носителем, с очень высокой

удельной поверхностью. Преимуществами таких катализаторов являются: легкая регенерация катализатора, повышенная активность, уменьшение количества дорогостоящего активного материала и улучшенные механические свойства. Одним из методов получения катализаторов на носителе является метод импрегнирования, который заключается в многократном погружении пористого носителя в раствор, содержащий желаемый каталитический агент с последующей термообработкой. В работе [33] для получения катализатора на носителе в качестве прекурсоров были взяты нитрат железа, глицин и активированный Al_2O_3 с размерами зерен $\sim 1,5$ нм и удельной поверхностью ~ 150 м²/г. Необходимое количество пористого носителя помещалось в реакционную камеру, камера вакуумировалась, и затем добавлялся реакционный раствор. Вакуумирование пористого носителя требовалось для того, чтобы реакционному раствору было легче проникать в объем пористой среды. Реакция в данной системе исследовалась в обоих режимах горения, самораспространяющемся и объемном.

Параметр η определял соотношение между количеством носителя и оксидом железа ($\eta=0$ – смесь без носителя; $\eta=1$ – 1г Fe_2O_3 смешан с 1 г носителя). Как показано на рисунке 1.7, для системы ($\eta=0$) нитрата железа-глицин с $\phi=1$ температура инициирования составляет около 400 К, а максимальная температура горения достигает 1800 К. В случае разбавления, T_m монотонно уменьшается с увеличением количества добавляемого инертного носителя (рисунок 1.11, кривая 1), в то время как $T_{ин}$, по существу, остается постоянной (рисунок 1.11, кривая 2). Разбавление позволяет значительно уменьшить максимальную температуру горения, которая имеет важное значение для контроля удельной поверхности продукта.

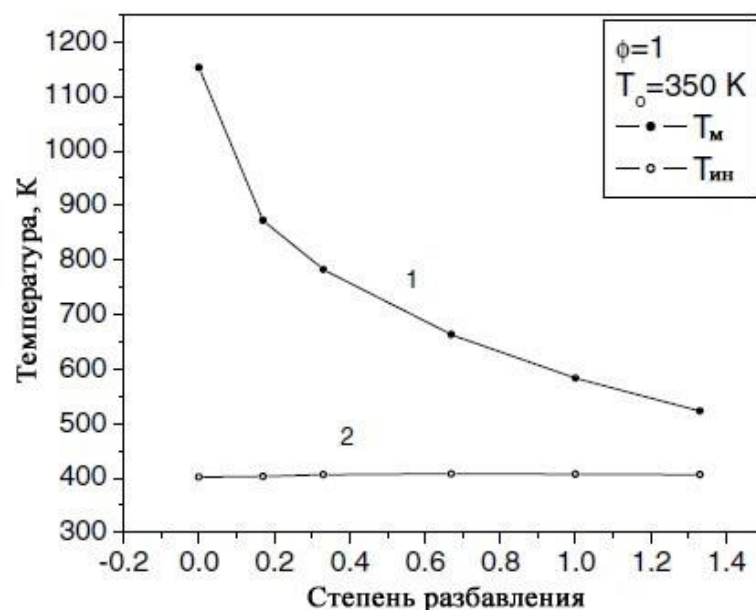


Рисунок 1.11 – Зависимости температур инициации и горения от степени разбавления инертным носителем

На рисунке 1.12 показана зависимость удельной площади поверхности для чистого оксида железа и для оксида железа, нанесенного на пористый Al_2O_3 как функция от степени разбавления. Для оксида железа уменьшение температуры горения разбавлением в инертном носителе приводит к увеличению удельной

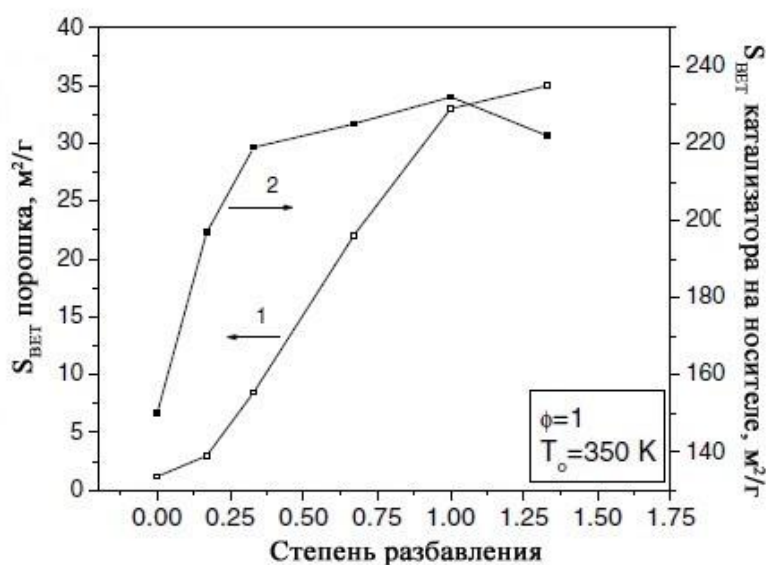


Рисунок 1.12 – Удельная поверхность различных продуктов как функция от степени разбавления инертным Al_2O_3

поверхности более чем в 15 раз. Катализатор на носителе Al_2O_3 имеет экстремально высокую поверхность ($230 \text{ м}^2/\text{г}$).

1.4 Катализаторы производства водорода

1.4.1 Типы катализаторов для получения водорода из спиртов

В настоящее время 90% всей химической и нефтеперерабатывающей промышленности, как правило, использует многокомпонентные гетерогенные катализаторы. Например, оксиды железа, нанесенные на оксид алюминия, являются важными катализаторами процесса Хабера, в течение которого на выходе получают аммиак для дальнейшего использования в качестве удобрения. Другими примерами являются катализаторы на основе Pd и Ni, используемые для полимеризации этилена. Катализаторы на основе Co в свою очередь применяются при синтезе Фишера-Тропша [138]. Катализаторы жизненно необходимы при риформинге метана, гидрообработке, гидрокрекинге, а также для производства водорода из биоспиртов [139,140].

Благородные металлы известны своей высокой активностью и стойкостью к деактивированию, а также широко используются при риформинге этанола. Установлено, что катализаторы на основе Rh являются наиболее активными из катализаторов на основе благородного металла и показывают самый большой выход по водороду в реакции парового риформинга этанола, хотя и Ru, Pt, Pd катализаторы обладают высокой активностью [141].

Исследование в работе [142] по сравнению свойств катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh) и катализаторов на основе переходных металлов (Ni, Ni-Cu) в реакции парового риформинга этанола определило, что при использовании катализаторов Ni-Cu/ SiO_2 и Rh/ Al_2O_3 происходит полное превращение с высокой селективностью (~88%) водорода в течение 140 ч эксперимента. Переходные металлы имеют преимущество над благородными металлами, так как вторые обладают высокой стоимостью и ограниченным предложением на рынке.

Доказано, что катализаторы на основе никеля способны разрывать С-С связи этанола, но при этом такие катализаторы деактивируются в течение короткого времени реакции. Таким образом, в диссертационной работе будут предложены методы для улучшения стабильности Ni катализатора и предотвращения его деактивации.

1.4.2 Параметры для рационального производства катализаторов

Важнейшими параметрами, которые оказывают непосредственное влияние на активность и стабильность катализатора в реакции конверсии этанола, являются размер частиц и распределение металла на носителе. Исследования, проведенные в работе [143], демонстрируют эффект кристаллических фаз и размера частиц катализатора на основе Ni, нанесенного на ZrO_2 в реакции парового риформинга этанола. Уменьшение размера частиц диоксида циркония повышает поверхность носителя, которая увеличивает каталитическую активность и повышает стабильность катализатора, при этом снижается образование углерода. Другое исследование, проведенное в работе [144], еще раз продемонстрировало влияние размера частиц/распределение на каталитические характеристики. В этом исследовании сформированные золь-гель методом тонкие металлические кристаллиты Ni приводят к образованию меньшего количества углерода по сравнению с частицами Ni, полученными традиционным методом импрегнирования.

Поскольку размер частиц металла является важным фактором для контроля реакции, то способ получения таких частиц играет ключевую роль, так как от него зависит, каким будет конечный размер частиц материала. Способ синтеза также влияет на структурные характеристики металла, которые оказывают влияние на реакцию и стабильность катализатора. Поскольку металлы, как правило, являются активными участниками в этих реакциях, требуется некий баланс между частицами с малым размером, которые предотвращают образование углерода и увеличивают площадь активной поверхности, также должны быть обеспечены условия для восстановления образующихся в процессе реакции оксидов этих металлов. В работе [145] установлено, что активность катализатора в реакции

конверсии этанола зависит от используемого прекурсора. В производстве катализаторов на основе родия, нанесенного на шпинель $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$, при использовании в качестве прекурсора ацетат родия, не удается распределить металл должным образом на оксидном носителе, однако при этом понизилась кислотность катализатора. При использовании в качестве прекурсора нитрат родия наблюдался противоположный эффект. Компромиссом стало использование в качестве прекурсора хлорида родия, так как это привело к лучшему распределению металла и меньшему размеру частиц без значительного увеличения в кислотности. В работе [23] установлено, что активность катализатора на основе Ni, нанесенного на $\alpha-Al_2O_3$, при окислительном паровом риформинге метана не изменилась существенным образом при сравнении Ni катализаторов, полученных из нитрата или ацетата, однако катализатор, синтезированный из хлорида никеля, который имел менее дисперсный металл, оказался менее активным.

Рабочие условия, использующиеся в ходе реакции дегидрирования этанола, также влияют на распределение и конверсию этанола. При более низких температурах дегидрирование этанола до ацетальдегида и водорода проходит более активно, а нежелательные продукты встречаются чаще. Реакции парового риформинга этанола требуют более высоких температур (от 400 до 1000 °C), что также повышает конверсию этанола. В работе [146] продемонстрированы выше описанные наблюдения над катализатором Ni/La₂O₃, где риформинг этанола протекает при температурах свыше 400 °C, а концентрации CH₄ и CO₂ проходят через максимум при температуре 550 °C, в то время как концентрации H₂ и CO непрерывно возрастают с температурой. Молярное соотношение между водой и этанолом и объемная скорость также имеют влияние. В исследовании [147] повышение соотношения между водой и этанолом приводит к увеличению производства водорода, а увеличение часовой объемной скорости жидкости с 5 до 40 мл/г/ч напротив уменьшает выход водорода.

На активность и селективность катализатора оказывают влияние и характеристики носителя, так как они могут изменять дисперсность и стабильность активного металла. В некоторых случаях, например, при реакции риформинга

этанола в качестве активной составляющей может выступать носитель (Al_2O_3). Литературные данные утверждают то, что кислотные участки на Al_2O_3 влияют на дегидратацию этанола, уменьшая при этом селективность водорода, и приводят к образованию кокса [148]. Кислотность оксида алюминия может быть нейтрализована путем добавления к нему промотора. Как показано в работе [145], использование в качестве промотора шпинели на основе MgAl , в конечном итоге повысило стабильность катализатора. Носитель может содействовать стабильности катализатора путем удаления или подавления образования углерода. Оксид церия и материалы, содержащие оксид церия, используются для увеличения срока службы катализатора благодаря высокой емкости кислорода, который способствует удалению углерода [149]. Дальнейшие литературные исследования посвящены влиянию носителя на распределение продуктов и производство водорода. В работе [150] исследования катализаторов на основе 10% Ni, нанесенного на носители ZnO , MgO , La_2O_3 и Al_2O_3 , показали 100% конверсии при 923 K, однако наибольшая селективность водорода показана катализатором на носителе ZnO . В других исследованиях в качестве активного металла использовался кобальт на различных носителях, селективность водорода при этом уменьшается в представленном порядке $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{MgO} > \text{SiO}_2 > \text{C}$ [151]. Работа [152] показала, что катализатор Ni/ SiO_2 оказался самым активным и селективным для производства водорода из семейства Ni катализаторов на носителях Al_2O_3 , ZnO и MgO . Как продемонстрировали выше представленные исследования, наблюдения за влиянием только одного параметра реакции оказываются недостаточными и могут привести к противоречивым результатам, поэтому важно учитывать влияние нескольких параметров.

С учетом всех многочисленных параметров очень сложно разделить влияние свойств отдельного материала на его каталитические характеристики. Как правило, активные катализаторы используются при температурах 200 – 600 °C и высоких давлениях в реакционных жидкостях, что изменяет поверхность катализаторов и, следовательно, каталитическую активность. Использование in-situ методик, таких, как абсорбционная рентгеновская спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является сильным инструментом для описания химии и структуры

катализаторов в условиях близких к реакционным. По данным методикам, включая преимущества и ограничения, опубликовано несколько статей [153-162]. Эти методы являются важным достижением, которое помогает исследователю найти взаимосвязь между составом и структурой катализатора, а также ее влияние на активность и селективность в условиях близких к реакционным.

1.4.3 Устойчивость катализатора к деактивации

Деактивационные особенности катализаторов в процессе реакции производства водорода из этанола были тщательно рассмотрены в недавней работе [8]. Деактивация катализатора, как правило, связана с отложением соединений углерода, которые могут блокировать активную поверхность, а также со спеканием и/или окислением металлических частиц, что приводит к уменьшению активности и/или селективности катализатора. Окисление катализатора можно избежать благодаря реакции разложения этанола, однако, формирование углерода все еще играет огромную роль. В литературе содержится большое количество данных по повышению активности и стабильности катализаторов: добавление промоторов [163-168], добавление кислорода или водяного пара в поток исходных материалов [169-171], изменение прекурсоров для получения активного металла [141,167,172-174], методы диспергирования активного металла на различные подложки, такие как, оксид церия [149,170,175-178].

В таблице 1.2 перечислены реакции, приводящие к образованию углерода. Нитевидный и аморфный углерод являются двумя основными типами углеродистых отложений на катализаторе. Природа образующегося углерода зависит от температуры реакции, давления и природы металла. Полимеризация поверхности этилена (уравнение 1.2) и диспропорционирование монооксида углерода (реакция Будуара 1.1) – основные реакции, ведущие к образованию углеродистых соединений (кокса) при низких температурах. При более высоких температурах основными путями образования углерода являются реакции разложения промежуточных углеводородов (например, метана, этилена) (уравнение 1.4) и побочных продуктов

(например, ацетальдегида и ацетата). Деактивация катализаторов на основе благородных металлов (Rh/Al₂O₃ и Rh/MgO) может происходить из-за формирования углерода, который инкапсулирует металл и носитель.

Таблица 1.2 – Побочные реакции производства водорода

Уравнение	ΔH^{298} (кДж/моль)	
Реакция Будуара: $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$	-172.5	1.1
Полимеризация этилена до кокса: $n\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}$		1.2
Газификация углерода: $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3	1.3
Осаждение углеводородов: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74.6	1.4

В случае использования катализаторов на основе Ni и Co углерод может диффундировать в частицы металла и образовывать там зародыши для дальнейшего роста углеродных волокон или углеродных нанотрубок при высоких температурах. Согласно обзору [179], углеродные волокна образуются на поверхности кристаллита металла благодаря осаждению углерода в результате разложения углеводородов. При соответствующих условиях реакции, углерод диффундирует в объем, где осаждается в виде нановолокон, которые могут смещать металл с поверхности подложки. Несмотря на то, что образование волокон приводит к смещению частиц металла с поверхности носителя, поверхность на конце частицы металла все еще остается доступной для реагентов. Таким образом, катализатор остается активным даже в присутствии большого количества углерода. После достижения критического уровня осажденного углерода катализатор деактивируется через инкапсуляцию аморфным коксом. Масштаб и степень упорядоченности образующегося углерода в значительной мере зависит от носителя и температуры реакции. Например, при

температуре реакции 723 К на катализаторе Co/CeO₂ наблюдается низкое содержание углерода, но уже при 873 К образуются нитевидные волокна [180].

Другой причиной деактивации катализатора является окисление ультрамелких частиц металла, что приводит к низкой активности и селективности продуктов. Эта проблема решается путем тщательной балансировки соотношения между кислородом и этанолом, выше определенного значения окисление металла не происходит.

Еще одним фактором, приводящим к деактивации катализатора в реакции риформинга этанола, является спекание или агломерация частиц металла, в результате чего теряется активная область. Спеканию наночастиц катализатора могут способствовать высокие температуры реакции или экзотермическая природа реакции частичного окисления этанола. Для предотвращения спекания используются носители, которые проявляют сильное взаимодействие металл-поверхность для стабилизации наночастиц металла.

1.4.4 Катализаторы на основе Ni

Катализаторы на основе никеля являются наиболее активными и селективными материалами для целого ряда химических реакций, например, при переработке нефти, включая гидрообработку [181,182], гидроочистку [182,183] и гидрокрекинг [184,185]. Никелевые катализаторы также используют при производстве водорода через риформинг этанола (разложением [186,187], паровой риформинг [147, 188-192] и окислительно-паровой риформинг [193,194]). Этанол – нетоксичное вещество, которое легко транспортируется посредством существующей инфраструктуры и рассматривается как потенциальный источник для производства водорода. Наиболее важной задачей на всем производственном пути получения водорода из этанола является стабильность катализатора. Деактивация катализатора, как правило, связана с осаждением углеродистых соединений, а также спеканием и окислением частиц металла [8].

Существуют различные методы синтеза никелевых катализаторов с высокой удельной поверхностью на пористых носителях, среди них можно выделить пропитку

по влагоемкости [13], импрегнирование [14,15], соосаждение [16-18] и золь-гель метод [19,20]. В качестве прекурсоров для этих целей чаще всего используют нитрат никеля [18,20], однако также можно использовать гидроксиды [21] и ацетаты [22,23] никеля. Например, катализатор на основе никеля для реакции гидрирования бензола получают из прекурсоров ацетата никеля [195,196]. Ацетат никеля также является основным компонентом при получении синтезе катализатора для каталитического риформинга метана и получения таким образом водорода. Однако, для всех приведенных методов для получения желаемого фазового состава катализатора обычно требуется дополнительная стадия термообработки, которая приводит к значительной агломерации частиц и ухудшения свойств катализатора.

1.5 Постановка задачи

Проведенный анализ литературных данных показал перспективность получения и исследования материалов, создаваемых на основе нанокристаллических порошков, в том числе Ni катализаторов производства водорода, а также магнитных материалов на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для использования в качестве фотокатализатора для защиты окружающей среды, магнитной сепарации, хранения информации и так далее. Для создания таких материалов в работе использован метод СВС в растворах, который за последнее время не только открыл новые горизонты для получения различных наноразмерных композиционных материалов, но также преуспел в развитие непрерывного способа синтеза нанопорошков для разнообразных катализаторов и покрытий. Однако, удивительным является тот факт, что, несмотря на многочисленные исследования, посвященные изучению характеристик синтезированных материалов, так мало доступной информации по контролю параметров и реакционном механизме СВС в растворах. Важно отметить, что этот класс горючих систем включает в себя ряд уникальных особенностей, которые не могут быть описаны, основываясь на существующих моделях горения. Интенсивный теплообмен в начальных жидких реакционных средах и продукты газификации в

сочетании с быстрой химической реакцией и формированием твердых наночастиц делают уникальными условия для распространения волны горения в растворе.

Литературный анализ позволил ответить на вопрос: почему же так мало результатов, касающихся механизма горения? Поскольку во всех работах использовался только режим объемного горения, который происходит спонтанно и с экстремально высокой скоростью самоинициирования, очень сложно наблюдать за эволюцией реакционной среды, которая проходит во временном интервале, приблизительно, несколько секунд и при температуре ~ 1000 °С. Кроме того, наблюдению за реакционным механизмом препятствуют энергичное выделение газовой фазы и твердых продуктов.

Термодинамические расчеты показали, что большинство реакционных смесей (например, нитраты металлов и такие восстановители, как глицин, мочевины и др.) имеют высокую экзотермичность, следовательно, самораспространяющийся режим для этих систем также возможен. Результаты исследования данного режима важны не только с точки зрения дальнейшего применения получаемых материалов, но и для фундаментальных основ изучения гетерогенных волн горения новых классов реакционных систем. В этой связи в диссертационной работе ставятся следующие основные задачи:

- исследование закономерностей влияния соотношения восстановитель/окислитель (φ) в растворах на основе систем $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ на фазовый состав и микроструктуру продуктов, образующихся в процессе СВС в растворах;

- исследование динамики фазообразования твердых и газовых продуктов во фронте волны горения системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ для установления механизма формирования твердофазного продукта;

- исследование влияния условий проведения синтеза в растворах на фазовый состав продуктов горения систем $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, импрегнированных в высокодисперсный носитель SiO_2 , в том числе с заданной канальной структурой;

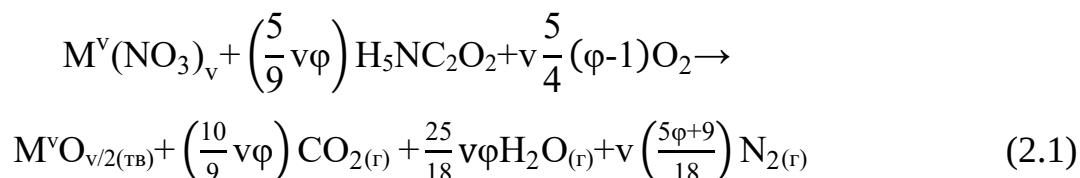
- исследование каталитических и магнитных свойств, полученных порошков Ni и Fe₂O₃.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы и способы синтеза

В диссертационной работе для приготовления реакционных растворов использовали следующие прекурсоры фирмы Alfa Aesar (США) технической чистоты (с содержанием основного компонента 98%): нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нитрат железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), глицин ($\text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$), порошки SiO_2 различной структуры (удельная поверхность $\sim 400 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\sim 780 \text{ м}^2/\text{г}$).

Для исследования влияния соотношения восстановителя к окислителю на фазовый состав продукта расчет исходных реагентов проводили, используя химическое уравнение 2.1:



где v – валентность металла, ϕ – отношение масс восстановителя (глицин) и окислителя (нитрат металла) ($\phi=1$ – стехиометрический состав; $\phi>1$ – избыток восстановителя; $\phi<1$ – недостаток восстановителя).

Исходные твердофазные реагенты с различным соотношением восстановителя к окислителю ϕ (0,75; 1; 1,25; 1,75), взятые от стехиометрии, растворяли в дистиллированной воде и тщательно перемешивали. Полученные растворы зеленого цвета наливали в кварцевые лодочки (70 мм длина, 20 мм ширина и 10 мм высота) и высушивали на воздухе при температурах ($T = 30 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$) 24 часа. После сушки образовавшиеся гели подвергали локальному внешнему нагреву на воздухе (при помощи вольфрамовой проволоки), в ходе которого инициировалась химическая реакция. После инициирования химическая реакция в виде фронта волны горения распространялась вдоль образца.

Для получения катализатора Ni/SiO_2 реакционную смесь, содержащую $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ с различным соотношением ϕ , растворяли в 6 мл

дистиллированной воды и тщательно перемешивали. Общее количество используемых реагентов приведено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Количество реагентов, используемых для приготовления реакционного раствора

Отношение масс восстановителя к окислителю ф	Реагенты (г)		
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$	NH_4NO_3
1,25	3,89	1,4	1,4
3	3,89	3,36	1,81

Полученный после смешения водный раствор импрегнировали в 2 г высокопористого носителя SiO_2 (удельная поверхность $400 \text{ м}^2/\text{г}$) за три шага. На первом шаге к SiO_2 добавляли 6 г раствора, затем полученную смесь перемешивали и сушили при 70°C в течение 2 ч. Данный процесс повторяли еще два раза, но с добавлением 1,5 г раствора. Высушенный материал прессовали в цилиндрический образец $d = 30 \text{ мм}$ и помещали в реактор с соответствующей атмосферой (воздух или аргон) и давлением ($0,1 - 1 \text{ МПа}$). Чистота аргона составила 99,993% с содержанием кислорода меньше 0,001%. После этого образец инициировали локальным внешним нагревом вольфрамовой проволокой. После прохождения реакции образцы, прореагировавшие в атмосфере аргона, оставляли в реакторе до полного охлаждения.

Для получения ультратонких частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с высокой намагниченностью в работе использовали новый способ синтеза, включающий самоподдерживающуюся реакцию, распространяющуюся вдоль мезопористой матрицы, пропитанной реакционным раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$. Синтез матрицы производили по следующей схеме: 4 г триблоксополимера Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) растворяли в 120 мл двухмолярного водного раствора HCl при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Далее к полученной смеси добавляли раствор в объеме 30 мл, содержащий 8,5 г тетраэтилортосиликата и деионизированную воду. Затем раствор помещали в предварительно нагретую до 45°C водяную баню и выдерживали в течение 24 ч при постоянном перемешивании. Цвет раствора изменялся от

прозрачного до молочно-белого, что указывает на образование диоксида кремния. Раствор, содержащий диоксид кремния, затем нагревали до 150 °С, и выдерживали 24 ч. Далее полученный материал промывали водой и этанолом при помощи вакуумной фильтрации с последующей сушкой при 80 °С в течение 8ч. P123, затем удаляли нагреванием при 550 °С (скорость нагрева 1 °/мин) в течение 6 ч при непрерывном потоке воздуха. Площадь удельной поверхности и объем пор полученной матрицы составили 780 м²/г и 1 см³/г соответственно.

Процедура синтеза α -Fe₂O₃ представлена на рисунке 2.1. Раствор, содержащий

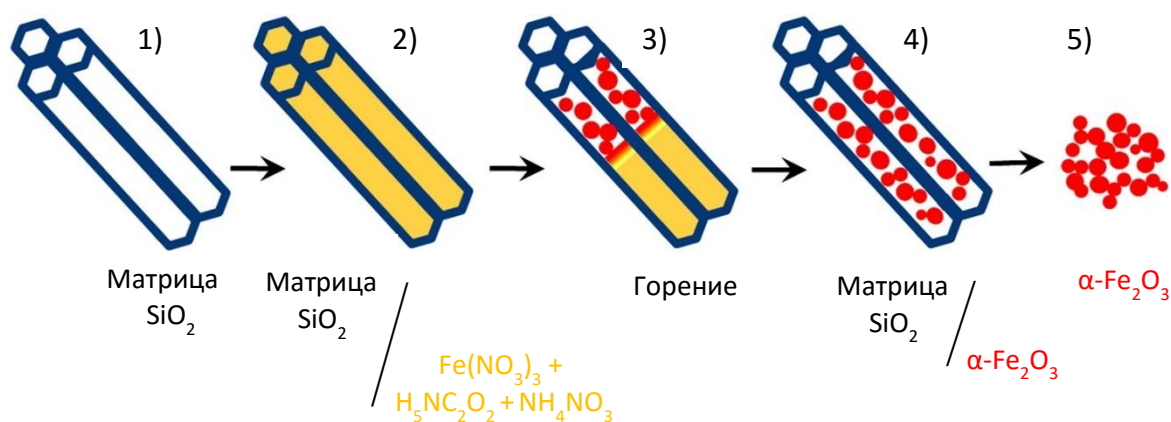


Рисунок 2.1 – Стадийность процесса синтеза α -Fe₂O₃

1,1 г нитрата железа, 0,35 г глицина и 3,5 г нитрата аммония добавляли к 0,5 г матрицы SiO₂. Импрегнирование матрицы осуществляли постепенно за 6 раз методом пропитки по влагоемкости. При каждом шаге добавляли по 0,5 мл реакционного раствора. После очередного шага пропитки осуществляли вакуумную сушку матрицы при комнатной температуре в течение 1 ч. После окончания импрегнирования полученный порошок прессовали в компактный цилиндрический образец с диаметром 30 мм. Затем образец иницировали на воздухе при помощи вольфрамовой спирали. Для сравнения характеристик продуктов, полученных традиционным методом химического осаждения и термообработки, получены два контрольных образца. В этом случае 0,5 г матрицы SiO₂ пропитывали 1 мл раствора, содержащего 1,1 г нитрата железа. Импрегнирование осуществляли методом пропитки по влагоемкости за два шага. Термообработку полученного материала

проводили при 1000 К в течение 2 и 6 ч. После охлаждения продукты измельчали до мелких частиц и затем подвергали выщелачиванию в концентрированном двухмолярном растворе гидроксида натрия при температуре 77 °С в течение 12 часов. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ затем извлекали центрифугированием и промывкой в деионизированной воде.

2.2 Определение температуры и скорости горения

Определение температуры и скорости волны горения осуществляли при помощи 100 мкм термопары К-типа, помещенной в реакционный гель. Выходной аналоговый сигнал от термопары преобразовывался в цифровой сигнал аналого-цифровым преобразователем (L-CARD E20-10) и записывался с частотой 1 кГц. Также температуру волны горения измеряли с помощью высокоскоростной инфракрасной камеры (FLIR Systems, SC6000) (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Высокоскоростная инфракрасная камера для исследования температуры волны горения

Все вещества с температурой выше абсолютного нуля (0 К) излучают и поглощают тепловую энергию. При повышении температуры скорость эмиссии с единицы поверхности увеличивается. Энергия излучается в виде электромагнитных

волн, которые охватывают широкий спектр длин волн. Прибор, чувствительный к ИК-спектру, собирает излучение в широком диапазоне длин волн. Если интенсивность излучения черного тела интегрировать по всем длинам волн λ , то закон Стефана-Больцмана примет следующий вид:

$$w_b(T) = \int_{\lambda} W_b(\lambda, T) d\lambda = \sigma * T^4 \quad (2.2)$$

где w_b – мощность излучения абсолютно черного тела ($\text{Вт}/\text{м}^2$), λ – длина волны (м), T – абсолютная температура (К), σ – константа Стефана-Больцмана ($5,670373 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$).

В действительности, большинство объектов не являются идеальными черными телами, и измеренные температуры могут быть ниже реальных. Чтобы учесть данный фактор, служит понятие излучательной способности:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{W_a(\lambda, T)}{W_b(\lambda, T)} \leq 1 \quad (2.3)$$

где W_a – спектральная излучательная способность объекта, W_b – спектральная излучательная способность абсолютно черного тела.

Тепловое излучение фиксировали в нескольких диапазонах температур, которые достигали 2000°C с частотой кадров до 1000 Гц и пространственным разрешением 5 мкм .

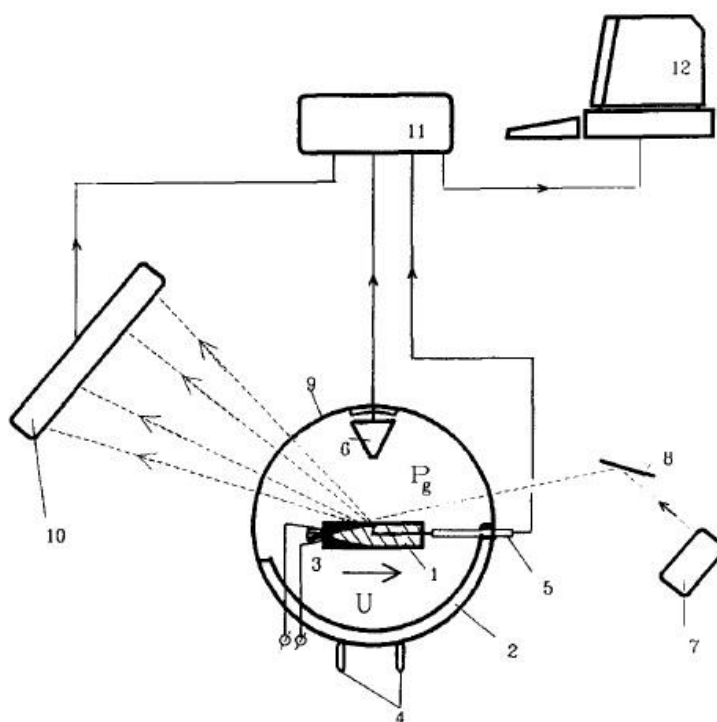
Скорости волны горения рассчитывали путем анализа данных, полученных от термопар, помещенных в реакционный раствор на известных расстояниях друг от друга.

2.3 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. Это особенно важно для контроля свойств материалов,

получаемых в уникальных условиях волны горения. Обычно ДРФА широко используется для исследования выше описанных 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 2.3.



1 – образец, 2 – реакционная камера, 3 – спираль поджига, 4 – вход и выход газа, 5 – термопара, 6 – кварцевое окно, 7 – источник излучения (рентгеновская трубка), 8 – монохроматор, 9 – бериллиевое окно, 10 – линейный детектор, 11 – интерфейсный блок, 12 – компьютер

Рисунок 2.3 – Схематическое изображение дифракционной камеры.

Образец (1) помещали в камеру (2), оборудованную иницирующим источником (3), трубками для ввода и отвода газа (4), термопарой (5) для измерения температуры горения и скорости распространения волны. В качестве рентгеновского источника использовали стандартную трубку BSV-37 с медным анодом (7). Монохроматор (8) из пиролитического графита прикреплен к оболочке трубки. Рентгеновское окно (9)

в камеру выполнено из бериллиевой пластины. Дифракционные лучи, исходящие от образца, регистрировали в горизонтальной плоскости при помощи одномерного позиционно-чувствительного детектора (10), который мог получать данные в широком диапазоне (2θ до $30^\circ - 75^\circ$) дифракционного спектра с временным разрешением 10 серий в секунду. Работу детектора, синхронизацию измерений и обработку данных контролировали при помощи компьютера (12).

Экспериментальные образцы, 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 Термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия и масс-спектральный анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) – метод термического анализа, позволяющий фиксировать изменение массы образца, проходящее при физическом или химическом превращении, в зависимости от времени или температуры. ТГА используется для регистрирования изменения массы во время таких процессов, как разложение, окисление или изменение фазы (например, испарение). Тигель, как правило, сделанный из металла (алюминий), помещают на высокоточные микровесы. Режим нагрева образца задается при помощи программы, которая позволяет задавать различные скорости нагрева и изотермическую выдержку, также возможно изменять газовую среду (инертная атмосфера, окислительная или восстановительная). Результатами измерений являются установленные значения изменения процента потери/прироста массы образцов относительно времени или температуры.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – метод анализа, позволяющий измерять эндо- и экзотермические переходы при воздействии температуры или газов. В качестве емкости для образца используется металлический тигель, так как он обладает высокой теплопроводностью и имеет широкий диапазон температур, в которых остается стабильным. Высокая теплопроводность тигля

необходима для того, чтобы точно определять тепло необходимое для увеличения температуры образца до заданного значения по сравнению с пустым эталонным тиглем. Тигли конструируют максимально симметрично (одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя до сенсора и т.д.). Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между тиглем с образцом и тиглем сравнения.

Масс-спектропия (МС) позволяет определять элементный состав образующихся в процессе ТГА/ДСК анализа газов. Для этого молекулы газов ионизируются электронами, при этом молекулы разделяются на заряженные фрагменты по определенному для каждого соединения механизму. В результате этого процесса получается масс-спектр.

В данной работе для исследования поведения в условиях медленного внешнего нагрева гелей эксперименты проводили на установке (Mettler-Toledo), объединяющей три методики анализа ТГА-ДСК-МС. Образец нагревали до 500 °С со скоростью нагрева 50 °С/мин в атмосфере чистого аргона (99,9998%) со скоростью подачи 80 см³/мин.

2.5 Методика остановленного фронта горения (ОФГ) закалкой в медном клине

Для отслеживания динамики фазо- и структурообразования были выполнены эксперименты по «закалке» образцов в медном клине с последующим анализом микроструктуры и фазового состава методами СЭМ, ПЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Идея данного метода состоит в том, чтобы погасить волну горения и быстро охладить образец, «заморозив» все зоны волны с сохранением микроструктуры, химического и фазового состава реагентов, промежуточных и конечных продуктов. Для осуществления закалки необходимо, чтобы теплотери из горящего образца в какой-то момент превысили критический уровень, за которым горение уже не может продолжаться. Известно несколько способов реализации этого условия. К первой группе относятся способы закалки, в которых горение начинается в условиях малых

теплопотерь, а затем теплопотери скачкообразно возрастают, приводя к погасанию процесса горения. Такого резкого увеличения теплопотерь можно достичь, например, сбросив горящий образец в жидкий аргон [197] или направив на него сильную струю воды [198]. Однако скорость охлаждения при воздействии жидкого аргона невысока из-за образования теплоизолирующей газовой прослойки вокруг образца [197]. При закалке в высокоскоростной струе газовая прослойка не образуется и скорости охлаждения очень большие, но есть опасность разрушения образца. Наибольшее распространение получил метод закалки волны горения в клинообразном вырезе массивного медного блока [199,200]. Реакционная смесь запрессовывается до заданной пористости в клинообразный вырез разборного медного блока. Затем у верхнего широкого края клина инициируется горение, волна горения распространяется сверху вниз и затухает, не доходя до нижнего края.

Сборка для проведения «закалки» представляет собой массивный конический медный блок, в основании которого лежит равнобедренный треугольник (рисунок 2.4). В зависимости от требуемого темпа охлаждения выбирается медный клин необходимого размера. Меняя угол раствора клина α , можно регулировать уровень теплопотерь, тем самым добиваться нужной скорости охлаждения (чем меньше угол α , тем выше скорость охлаждения).

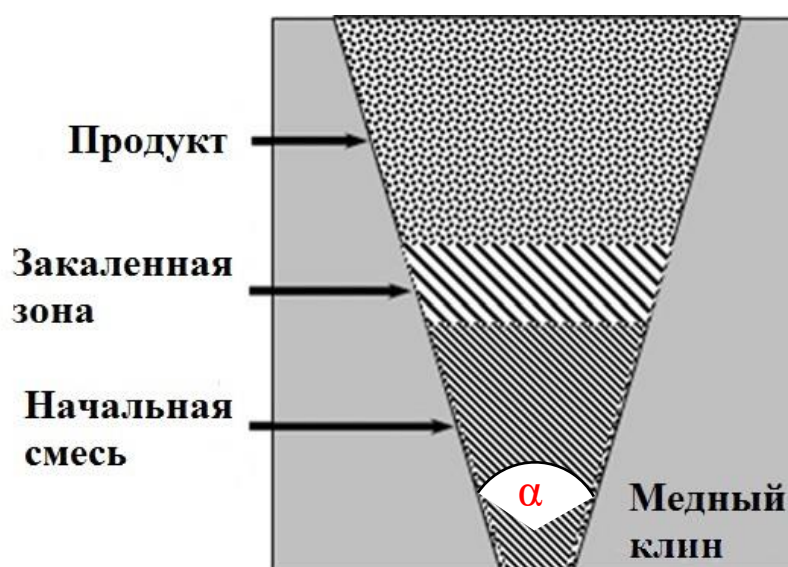


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение прореагировавшего образца в медном клине

2.6 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) является быстрым и удобным аналитическим методом, в основном использующимся для идентификации фаз кристаллических материалов, а также предоставления информации о размерах элементарной ячейки. Рентгеновские лучи возникают в рентгеновской трубке за счет ускорения электронов под высоким напряжением (например, 40 кВ). Если входящий электрон имеет достаточную кинетическую энергию, чтобы извлечь электрон из К-оболочки, то в К-оболочке создаются вакансии. Один из внешних электронов впоследствии попадает в вакантное место К-оболочки и излучает избыточную энергию в виде рентгеновского фотона.

Пик с максимальной интенсивностью получают при помощи упрощенной модели, известной как закон Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.4)$$

где n – целое число (1, 2, 3...) обозначающее порядок дифракции, d – расстояние между параллельными плоскостями кристаллической решетки, λ – длина волны рентгеновских лучей, θ – угол рассеяния рентгеновских лучей.

Для оценки размера кристаллитов материала по уширению дифракционных пиков часто используется уравнение Дебая-Шеррера:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.5)$$

где t – ширина кристалла, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина дифракционного максимума на полувысоте.

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ излучения с длиной волны 1,54178 анг. Съемку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\theta = 30 \div 100^\circ$, шаг съемки составлял $0,1^\circ$, экспозиция на точку съемки 4 с. [201]. Для монохроматизации излучения использовался графитовый монохроматор. Обработку результатов проводили в автоматическом режиме с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ, разработанного на кафедре физического материаловедения НИТУ «МИСиС» [202]. Относительная

ошибка определения объемных долей фаз составила $5 \div 10\%$, периоды решетки измеряли с относительной ошибкой $\Delta a/a = 0,0010 \div 0,0015$.

2.7 Измерение удельной поверхности методом БЭТ

Теория БЭТ описывает физическую адсорбцию молекул газа на поверхности твердого тела, а также широко используется для вычисления удельной поверхности. В теории БЭТ используются следующие допущения:

- поверхность адсорбента однородна;
- взаимодействие адсорбент-адсорбат сильнее, чем адсорбат-адсорбат;
- взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается, как конденсация.

Линейная форма изотермы адсорбции (уравнения БЭТ) имеет вид:

$$\frac{1}{V(\frac{P_0}{P}-1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.6)$$

Общая удельная площадь поверхности рассчитывается как:

$$S_t = \frac{V_m N A}{M} \quad (2.7)$$

где V – объем адсорбированного газа при давлении P , P_0 – давление насыщенных паров адсорбента при температуре адсорбции, V_m – объем монослоя, N – число Авогадро (6.022×10^{23}), M – масса адсорбата, A – поперечное сечение адсорбированной молекулы, C – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

В работе для измерения удельной поверхности продуктов использовали прибор ASAP 2020. В качестве адсорбата использовали азот. Измерения проходили при температуре -196°C . До проведения анализа образцы дегазировали в вакууме при 100°C в течение 12 ч.

2.8 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

Электронный микроскоп является мощным аналитическим инструментом, в котором для получения изображений используют пучок электронов с высокой энергией вместо светового потока как в случае с оптическим микроскопом. Ниже приведено краткое описание и принципы работы сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДС) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

Сканирующий электронный микроскоп.

В электронной микроскопии для генерации различных типов сигналов: вторичные электроны, обратноотраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение и так далее, используют высокоэнергетический пучок электронов, который взаимодействует с атомами образца. Эти сигналы являются носителями информации о топографии, химии и материале образца. В зависимости от характера взаимодействия высокоэнергетического пучка и образца можно выделить два режима СЭМ: режим вторичных электронов и режим отраженных электронов. Вторичные электроны возникают благодаря неупругим взаимодействиям высокоэнергетического пучка с атомами образца, в результате чего, происходит отрыв электронов. Отраженные электроны возникают в результате упругого взаимодействия электронного пучка с ядрами атомов в образце, обладают высокой энергией и имеют большую глубину выхода (1 мкм). Вторичные электроны предоставляют информацию о топографии поверхности образца, в то время как отраженные электроны могут отображать либо композицию (состав) образца, либо его топографию (рельеф поверхности).

В работе морфологию образца исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа Leo EVO 50 (Carl Zeiss, Germany) с разрешением 2 нм, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford (EVO 50) с энергетическим разрешением 136 кэВ.

Другим типом СЭМ является автоэлектронный микроскоп, который используется для получения, увеличенного в миллионы раз, изображения

поверхности твердого тела. В отличие от традиционного СЭМ его конструкция содержит катод в виде проволоки с точечным эмиттером на конце, радиус кривизны которого $< 0,1$ мкм и напряженность электрического поля вблизи точечного эмиттера достигает $10^9 - 10^{10}$ В/м. Это обеспечивает интенсивную автоэлектронную эмиссию. Эмитированные электроны, ускоряясь в радиальных направлениях, бомбардируют экран, вызывая свечение люминофора, и создают на экране увеличенное контрастное изображение поверхности катода, отражающее ее кристаллическую структуру. В данной работе для микроструктурного анализа образцов использовали автоэлектронный микроскоп Magellan 400 (FEI, USA) с разрешением 0,6 нм, оборудованный энергодисперсионным спектрометром Bruker (Magellan) с энергетическим разрешением 123 эВ.

Энергодисперсионный спектрометр (ЭДС).

Как было упомянуто выше, при взаимодействии пучка электронов с образцом генерируется характеристическое рентгеновское излучение. Рентгеновские лучи возникают, когда пучок возбуждает электрон во внутренней оболочке. При попадании на объект часть электронов рассеивается в зависимости от порядкового номера элемента и его окружения в кристаллической структуре, часть возбуждает атомы вещества объекта, вызывая при этом эмиссию характеристического излучения. Анализируя энергетический спектр эмитированного рентгеновского излучения с помощью детектора электронного микроскопа, дополнительно изучают и его состав.

Просвечивающий электронный микроскоп.

Устройство для получения изображения ультратонкого образца путём пропускания через него пучка электронов. Прошедший через вещество образца пучок электронов увеличивается магнитными линзами и регистрируется на флуоресцентном экране, фотоплёнке или сенсорном приборе с зарядовой связью. В работе для исследования атомной структуры образцов использовали микроскоп с ультравысоким разрешением (0,136 нм) Titan 80 – 300 (FEI).

2.9 Расчет адиабатических температур горения

Термодинамический анализ дает возможность оценить максимальную температуру горения, а также связь между температурой горения и соответствующими равновесными продуктами горения.

Расчет адиабатической температуры горения, а также равновесный состав продуктов синтеза велись на ПК с использованием программы "Thermo", разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) в Черноголовке. Методика расчетов подробно описана в работах [203,204].

2.10 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – количественный спектроскопический метод исследования элементного состава, основанный на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения, который позволяет определять энергии электронных уровней на основании измеренных кинетических энергий фотоэлектронов. Спектры РФЭС получают облучением материала пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии.

Исследования проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI VersaProbe II. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K α излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ).

2.11 Определение каталитической активности и селективности

Каталитическую активность и селективность образцов в реакции разложения этанола измеряли в кварцевом реакторе в непрерывном газовом потоке при атмосферном давлении. Для получения фракции от 0,6 до 1 мм образцы с содержанием никеля ~ 20% масс. измельчали в ступке, прессовали, затем измельчали

снова и просеивали. Затем образец помещали в реактор и подвергали восстановительной атмосфере водорода при 300 °С в течение 1 ч. После этого реактор и все линии установки продували азотом для удаления водорода. После этого азот пропускали через барботер, наполненный этанолом, и направляли в реактор. Температуры реакции варьировали от комнатной до 400 °С. Концентрации продуктов, отходящих из реактора, анализировали при помощи двух газовых хроматографов, подсоединенных параллельно. Конверсия и селективность продуктов были подсчитаны, используя уравнения 2.8 – 2.10:

$$X_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH},\text{вх.}} - n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH},\text{вых.}}}{n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH},\text{вх.}}} * 100 \quad (2.8)$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{v_i n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH},\text{вх.}}} \quad (2.9)$$

$$\chi_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{3n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH},\text{вх.}}} \quad (2.10)$$

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

2.12 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные оптические свойства были измерены на спектрофотометре Bruker Tensor 27 с использованием KBr с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне сканирования 400 – 4000 см⁻¹.

2.13 Рамановская спектроскопия

Спектроскопия комбинационного рассеяния материалов (NRS-5100, Jasco Analytical Instruments) проводилась с использованием зеленого (532 нм) лазерного возбуждения.

2.14 Измерение магнитных свойств материалов

Среди различных методов магнитометрии наибольшее развитие получила SQUID -магнитометрия, в основе которой лежат эффекты слабой сверхпроводимости в сверхпроводящих квантовых интерференционных устройствах. SQUID - магнитометры являются измерительными приборами нового поколения, содержащими в регистрирующей части, так называемые сверхпроводящие квантовые интерференционные датчики. Эти достаточно простые по конструкции устройства открыли совершенно новые горизонты в технике низкотемпературных измерений. С их помощью можно создавать магнетометры с чувствительностью порядка 10^{-11} Гс, вольтметры с чувствительностью порядка 10^{-15} В и другие приборы уникальной чувствительности. Благодаря своим неповторимым свойствам, высокой степени интеграции и автоматизации, СКВИД-магнетометры являются ведущими устройствами для полноценного комплексного изучения магнитных характеристик вещества.

Магнитные свойства ультратонких наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были исследованы в зависимости от температуры и приложенного магнитного поля (H). Магнитные измерения при низкой температуре выполняли на магнитометре постоянного тока SQUID-VSM; при температуре 300 К с использованием Microsense EV 7 VSM. В первом случае охлажденный до 5 К при нулевой напряженности магнитного поля образец нагревался до комнатной температуры в присутствии магнитного поля напряженностью 1 кЭ. Во-втором – охлажденный в присутствии магнитного поля напряженностью 1 кЭ образец нагревался до комнатной температуры в том же поле.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$

3.1 Особенности формирования реакционных гелей при сушке растворов

В системе нитрат никеля - глицин возможны два режима горения: объемный взрыв и самораспространяющийся режим. В режиме объемного взрыва реакционный раствор продолжает нагреваться до 100 °С, при этом происходит испарение несвязанной воды. Дальнейший нагрев приводит к образованию вязкого геля до критической температуры, которая способствует возникновению экзотермической реакции по всему объему образца. В самораспространяющемся режиме реакция инициируется кратковременным локальным внешним нагревом заранее приготовленного геля. В этом режиме условия синтеза сильно зависят от количества воды, которая остается в геле. В работе использовали самораспространяющийся режим горения, так как данный режим является более контролируемым процессом, а также продукты, получаемые в волне горения, имеют более однородную структуру в отличие от объемного режима горения.

Для изучения особенностей формирования реакционного геля при сушке исходные реагенты с различными соотношениями восстановителя к окислителю растворяли в дистиллированной воде до получения зеленого гомогенного раствора при комнатной температуре. Затем растворы сушили при разных температурах ($T = 30 - 120$ °С) в течение 24 часов.

Полученные результаты показывают, что в зависимости от температуры сушки начального раствора формируются гели с разной вязкостью. Гель, образовавшийся после сушки раствора при 60 °С, полностью свободен от несвязанной воды, что приводит к значительному увеличению вязкости среды. Среда приобретает еще большую вязкость при дальнейшем увеличении температуры до 95 °С. В данном случае гель содержит большое количество пузырьков из-за частичного (~2 моль) испарения связанной воды, содержащейся в нитрате никеля. При температуре больше 100 °С образуется твердый материал с пенообразной структурой, который мгновенно

поглощает воду из атмосферы и становится снова гелем после охлаждения. РФА показывает, что все эти гели имеют аморфную структуру.

Эксперименты показали, что волны горения могут быть инициированы во всех гелях. Однако, профили температур и скорости распространения фронта волны горения различаются в широких диапазонах для гелей, сформированных при различных температурах сушки. На рисунке 3.1 представлены температурные профили самоподдерживающихся реакций в гелях состава $\varphi=1$, приготовленных при различных температурах сушки.

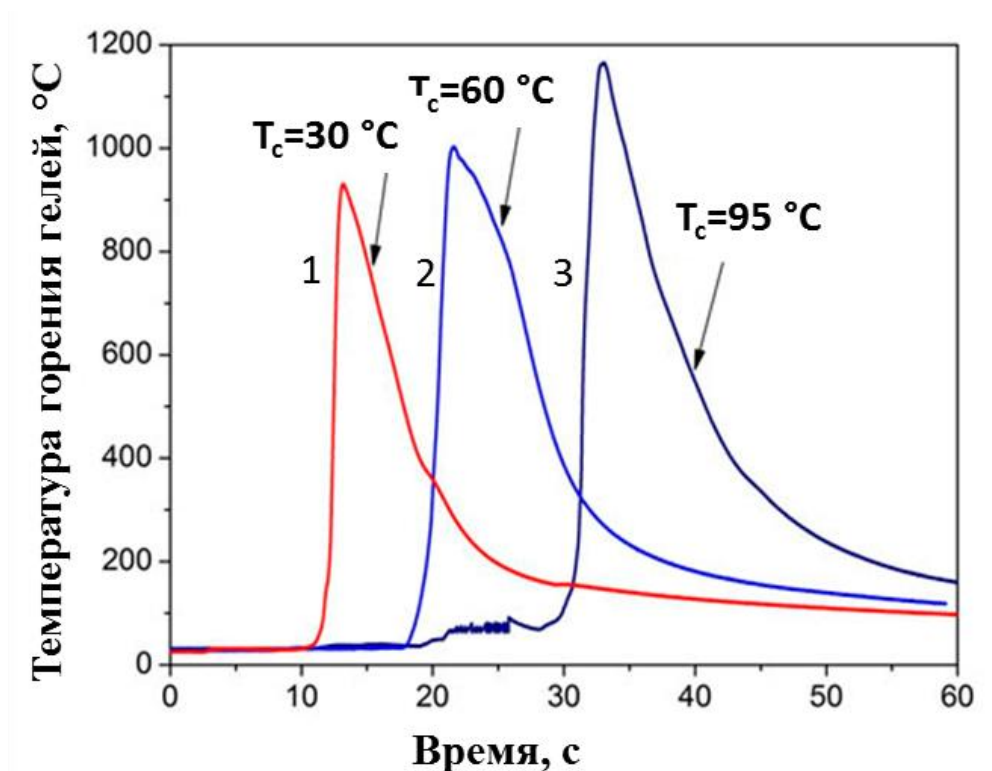


Рисунок 3.1 – Температурные профили горения системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, ($\varphi=1$), полученные при различных температурах сушки: 1 – 30°C , 2 – 60°C , 3 – 95°C

Видно, что условия синтеза изменяются в зависимости от процесса высушивания гелей. Например, максимальная температура горения увеличивается от 900 до 1200°C с увеличением температуры сушки от 30 до 95°C . Скорость горения также увеличивается почти вдвое с $0,25$ до $0,45$ см/с, следовательно, характерное время реакции уменьшается в два раза. Эти результаты показывают, что при

сравнении фундаментальных характеристик процесса горения растворов важно точно контролировать и описывать условия при подготовке реакционных гелей. В текущей работе все дальнейшие исследования выполнялись, используя гели, высушенные при 95 °С в течение 24 ч. на воздухе.

3.2 Характеристика горения и анализ структуры реакционной волны

Исследование распространения реакционного фронта горения проводили при помощи видео и инфракрасной съемки. Видео кадры волны горения для гелей состава $\varphi=1,25$ показывают, что общая ширина реакционной зоны не превышает 1 мм (рисунок 3.2 а,б). На увеличенном изображении реакционной зоны (рисунок 3.2 б) и соответствующем инфракрасном кадре (рисунок 3.2 в) четко видны 3 отдельные зоны волны горения. Зоны 1 и 2 представляют собой зоны прогрева, в которых не происходит никаких химических взаимодействий. В зоне 1 наблюдается интенсивное испарение связанной воды, в результате чего формируются пузырьки. В зоне 2 гель вновь становится сплошным (полное отсутствие связанной воды). На границе зон 2 и 3 зарождается экзотермическая реакция (зона химической реакции). Оценочная ширина зоны химической реакции $\sim 0,05$ см. Основываясь на измеренной скорости горения (0,4 см/с), можно оценить общее время реакции, которое примерно равно 0,1 с. Температурный профиль для этой системы показывает, что максимальная температура достигает ~ 1150 °С. Также можно заметить локальное уменьшение температуры горения в зоне нагрева 1 (рисунок 3.2 г), что в свою очередь соответствует испарению воды. Последующее быстрое увеличение температуры в зоне 3 (10^3 °С/с) и дальнейшее резкое охлаждение ($> 10^2$ °С/с) делают данные условия синтеза уникальными для получения материалов с наноструктурой.

Данные таблицы 3.1 показывают, что максимальная температура горения гелей увеличивается с увеличением соотношения φ , достигая максимума при $\varphi=1$, а затем снова уменьшается. Скорость распространения фронта горения ведет себя аналогичным образом.

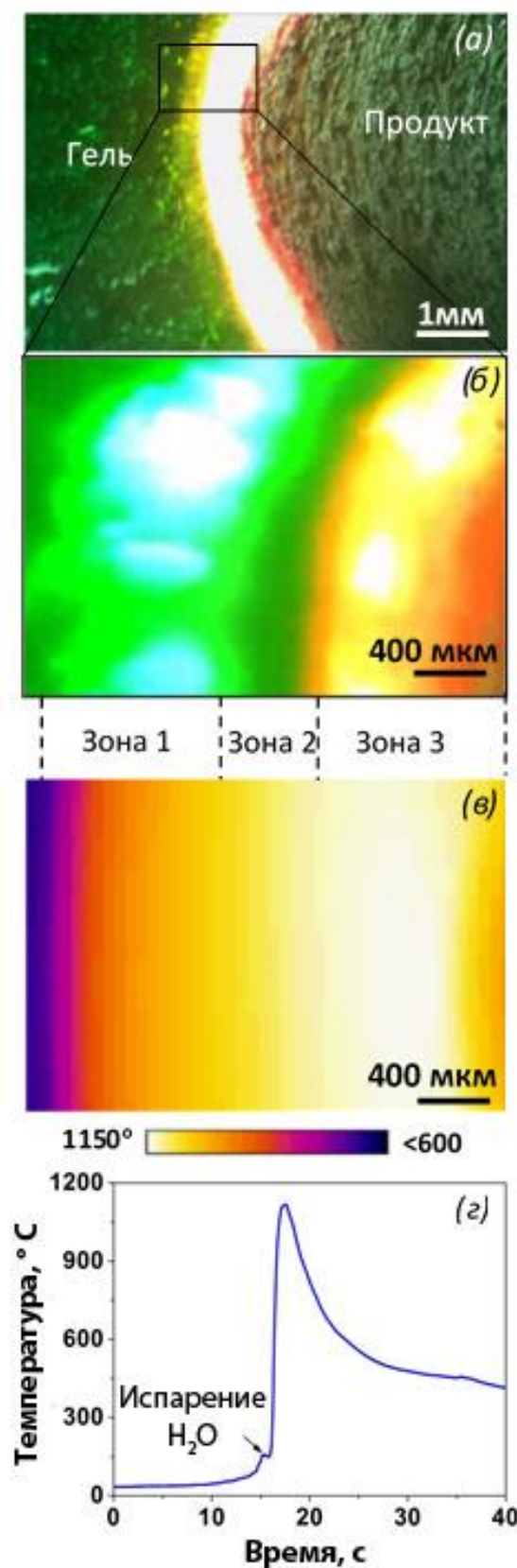


Рисунок 3.2 – Кадры волны горения, полученные при помощи: (а,б) высокоскоростной и (в) инфракрасной камеры; (г) температурный профиль волны горения при синтезе системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, $\varphi = 1,25$

Таблица 3.1 – Максимальная температура горения (T_r), скорость распространения фронта горения (U_r) и другие характеристики продуктов горения в зависимости от соотношения φ

φ	Температура горения T_r , °C	Температура горения T_r , °C	Размер кристаллитов, (нм)	Удельная поверхность БЭТ, м ² /г
0,75	470±3,5	0,05±0,01	30±0,4 (NiO)	10,3±1,5
1	1190±9	0,40±0,07	60±0,4 (NiO)	4,1±0,6
1,25	1150±9	0,11±0,04	60±0,3 (Ni)	0,44±0,07
1,75	750±5,6	0,08±0,02	40±0,4 (Ni)	1,45±0,22

3.3 Характеристика продуктов горения

РФА установлено, что при синтезе стехиометрического состава и состава с недостатком восстановителя ($\varphi \leq 1$) образующийся продукт содержит только фазу NiO. Состав с избытком восстановителя $\varphi \geq 1,25$ демонстрирует фазу чистого Ni (рисунок 3.3).

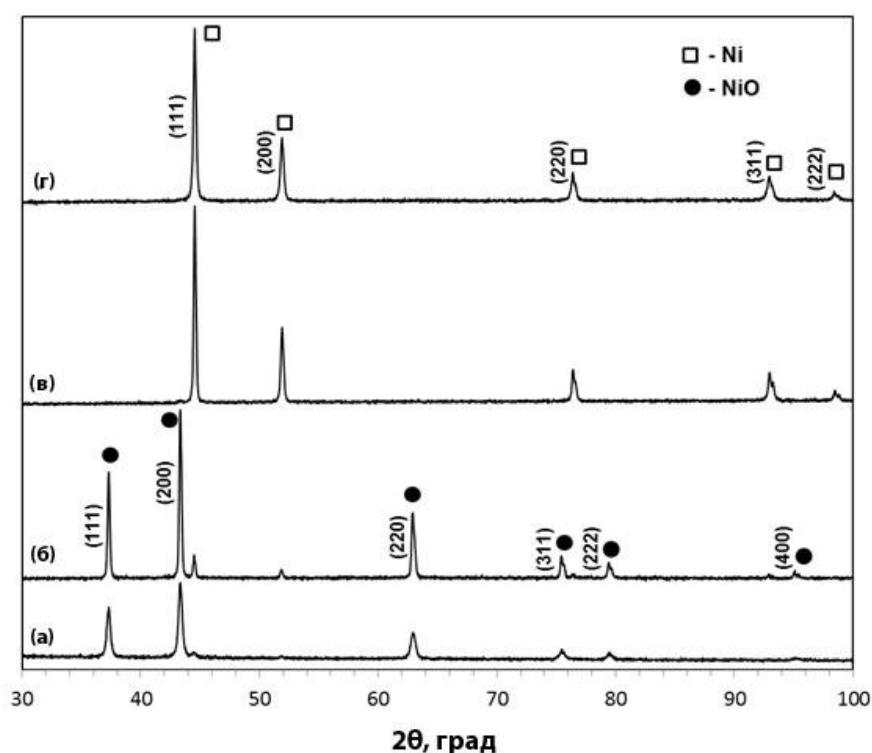


Рисунок 3.3 – Рентгенограмма продуктов горения системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ при разных φ : (а) 0,75; (б) 1; (в) 1,25; (г) 1,75

Данные, представленные в таблице 3.1, говорят о том, что этот эффект не может быть объяснен простым различием в температуре синтеза, так как для состава с $\varphi \leq 1$ температура горения изменяется от 470 – 1190 °С и, примерно, в том же диапазоне находится температура при $\varphi > 1$ (750 – 1150 °С).

Средний размер кристаллитов никеля или оксида никеля был оценен по формуле Шеррера и представлен в таблице 3.1. Можно увидеть, что размер кристаллитов ведет себя аналогично поведению температуры горения, то есть увеличивается с ростом φ , а затем уменьшается.

Удельная поверхность продуктов горения как функция, зависящая от φ , также представлена в таблице 3.1. Видно, что площадь поверхности продукта, полученного при $\varphi = 0,75$, относительно высокая (~ 10 м²/г). Увеличение в φ ведет к уменьшению удельной поверхности до ~ 1 м²/г. Для анализа такого поведения была исследована микроструктура продуктов горения (рисунок 3.4).

Результаты показывают, что увеличение φ ведет к значительному изменению в микроструктуре. Оксид никеля, образовавшийся при $\varphi = 0,75$, имеет высокопористую структуру с двумя характерными размерами пор 1-5 мкм и 100-300 нм (рисунок 3.4 а,б). Продукт состава $\varphi = 1$ менее пористый, но характерный размер пор больше (рисунок 3.4 в,г). Увеличение φ до 1,25 ведет к сокращению наномасштабной пористости (рисунок 3.4 д,е), в то время как при дальнейшем росте до $\varphi = 1,75$ заметно небольшое увеличение пористости агломератов (рисунок 3.4 ж,з). Таким образом, микроструктурные данные и данные, полученные оценкой удельной поверхности методом БЭТ, не противоречат друг другу. Уменьшение в наномасштабной пористости с увеличением φ можно объяснить, учитывая несколько факторов. С одной стороны, максимальная температура горения увеличивается с ростом φ , что может приводить к уменьшению удельной поверхности. Однако, $T_r = 1190$ °С, измеренная для стехиометрической смеси, соответствует большему значению удельной поверхности (4,1 м²/г), чем смесь с избытком восстановителя ($\varphi = 1,25$) с меньшей температурой горения и меньшей удельной поверхностью (0,44 м²/г). Таким образом, объяснение этого эффекта требует рассмотрения некоторых других параметров.

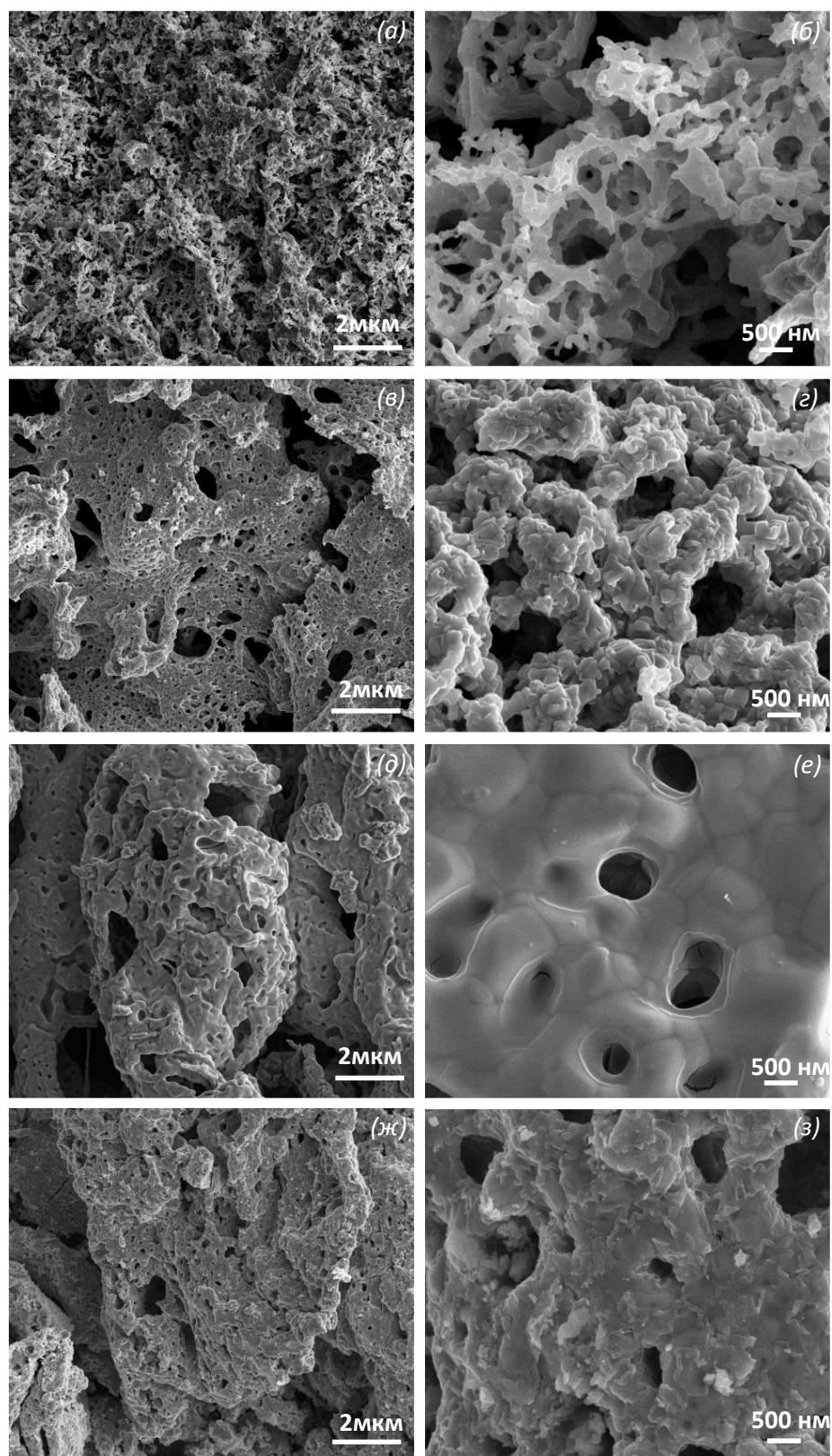


Рисунок 3.4 – Микроструктуры продуктов горения системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ при разных ϕ : (а,б) 0,75; (в,г) 1; (д,е) 1,25; (ж,з) 1,75

Температура плавления $\text{NiO} \sim 1682^\circ\text{C}$, в то время как никель плавится при 1455°C . Известно, что интенсивный массоперенос, который ведет к спеканию частиц, происходит при температуре $>0,6T_{\text{пл}}$. Для реакционной смеси $\varphi \geq 1,25$ продуктом реакции является Ni , а для $\varphi \leq 1$ – NiO . Более того, как будет показано ниже, в реакционной волне горения образуются ультратонкие частицы (1-5 нм). Никелевые наночастицы даже за относительно короткое время спекания в волне горения (~ 1 с), могут консолидироваться до больших агломератов. Однако, под теми же условиями синтеза более тугоплавкие частицы оксида никеля сохраняют высокую удельную поверхность.

3.4 Динамика фазообразования твердых продуктов

Для исследования процессов, проходящих в волне горения, использовано несколько методик, позволяющих *in situ* наблюдать за динамикой фазообразования во время реакции, а также способных ответить на вопрос образования в волне горения разных фаз (Ni и/или NiO) при изменении соотношения φ .

На рисунке 3.5 представлены результаты динамического рентгенофазового анализа горения гелей при разных составах исходной реакционной среды. Рисунок 3.5 (а,в) представляет собой последовательности рентгенограмм в трехмерных координатах время-угол рассеяния-интенсивность пиков; (б,г) — динамику изменения значений интенсивности основных дифракционных пиков фаз Ni и NiO .

Видно, что в обоих случаях начальный гель является рентгеноаморфным, а кристаллические фазы Ni и NiO появляются только тогда, когда фронт волны горения достигает области анализа. Для состава $\varphi = 1$ (рисунок 3.5 а,б) обе фазы появляются практически мгновенно и продолжают расти с одинаковой скоростью, в то время как для состава с избытком восстановителя $\varphi = 1,25$ (рисунок 3.5 в,г) пики NiO , обнаруженные в первый момент взаимодействия, практически, исчезают на фоне быстро растущих пиков фазы никеля.

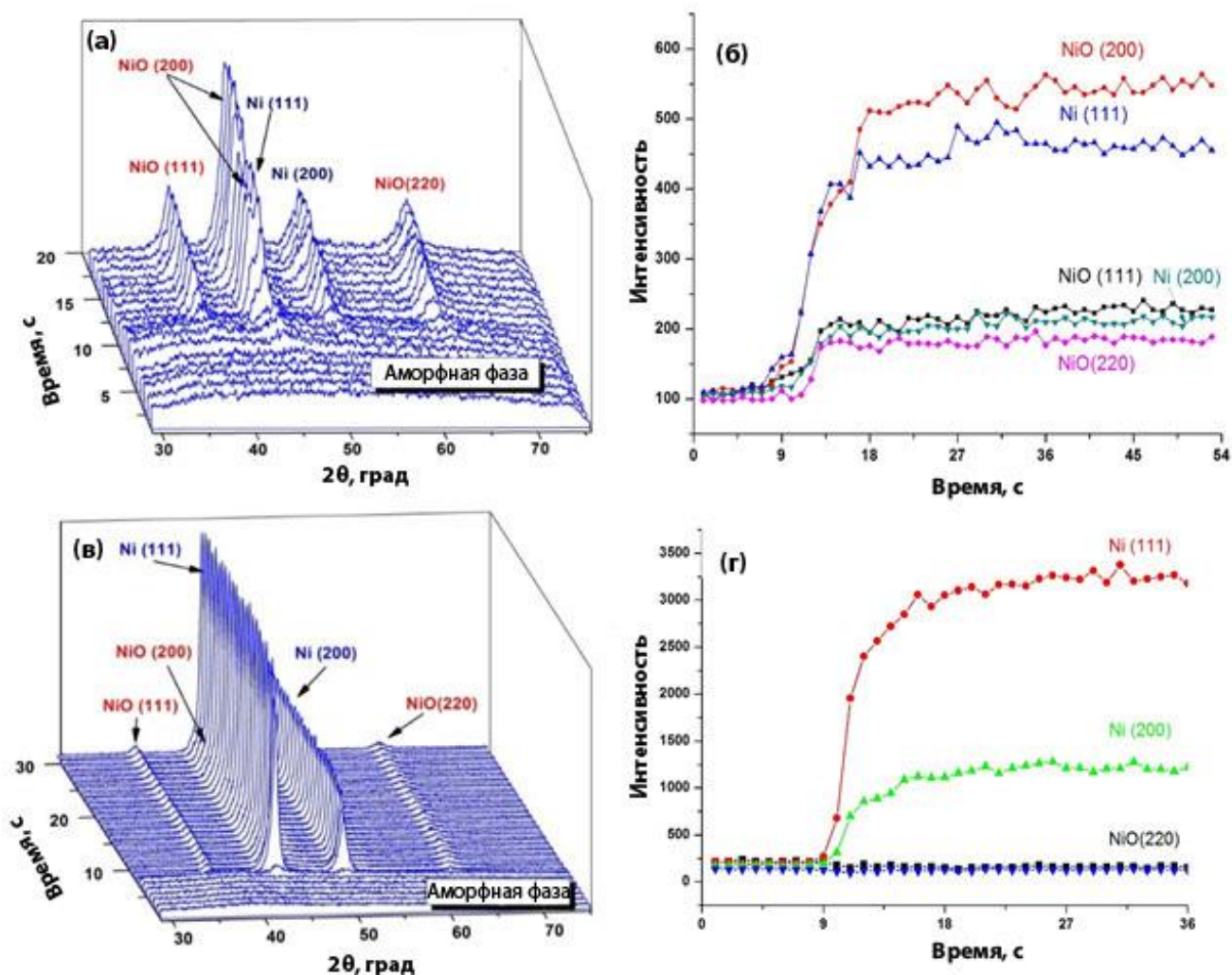


Рисунок 3.5 – Результаты ДРФА гелей разного состава ф: (а,б) 1 и (в,г) 1,25

Вышеописанные наблюдения позволили сделать некоторые выводы:

- Фаза оксида никеля образуется в реакционном фронте волны горения в обоих исследованных составах;
- Фаза никеля также образуется во фронте горения, по крайней мере, в диапазоне времени 0,1 с;
- Для состава с избытком восстановителя наблюдается быстрый рост интенсивности фазы никеля на фоне низкой интенсивности фазы оксида никеля.

Полученные результаты не противоречат ранее выдвинутой гипотезе, которая основывается на данных, полученных при относительно медленной скорости нагрева гелей (20 °С/мин), то есть фаза никеля может формироваться через восстановление

оксида никеля. Однако, во время экстремально быстрой скорости нагрева ($10^2 - 10^3$ °C/с) восстановительная реакция быстро прогрессирует через газовую фазу, образовавшуюся в реакционном фронте и время «задержки» между стадией разложения исходных прекурсоров и восстановительной стадией экстремально мало ($< 0,1$ с).

3.5 Динамика образования газовых продуктов

Газофазные реакции играют важную роль в механизме формирования твердых продуктов во время горения. В текущей работе *in situ* ТГА-ДСК-МС анализ газов, образующихся во время реакции, позволил сформулировать механизм взаимодействия компонентов в волне горения. Суммарные результаты *in situ* ТГА-ДСК-МС анализа для индивидуальных реагентов и реакционных гелей состава $\varphi=0,75$ и $\varphi=1,75$ представлены на рисунках 3.6, 3.7.

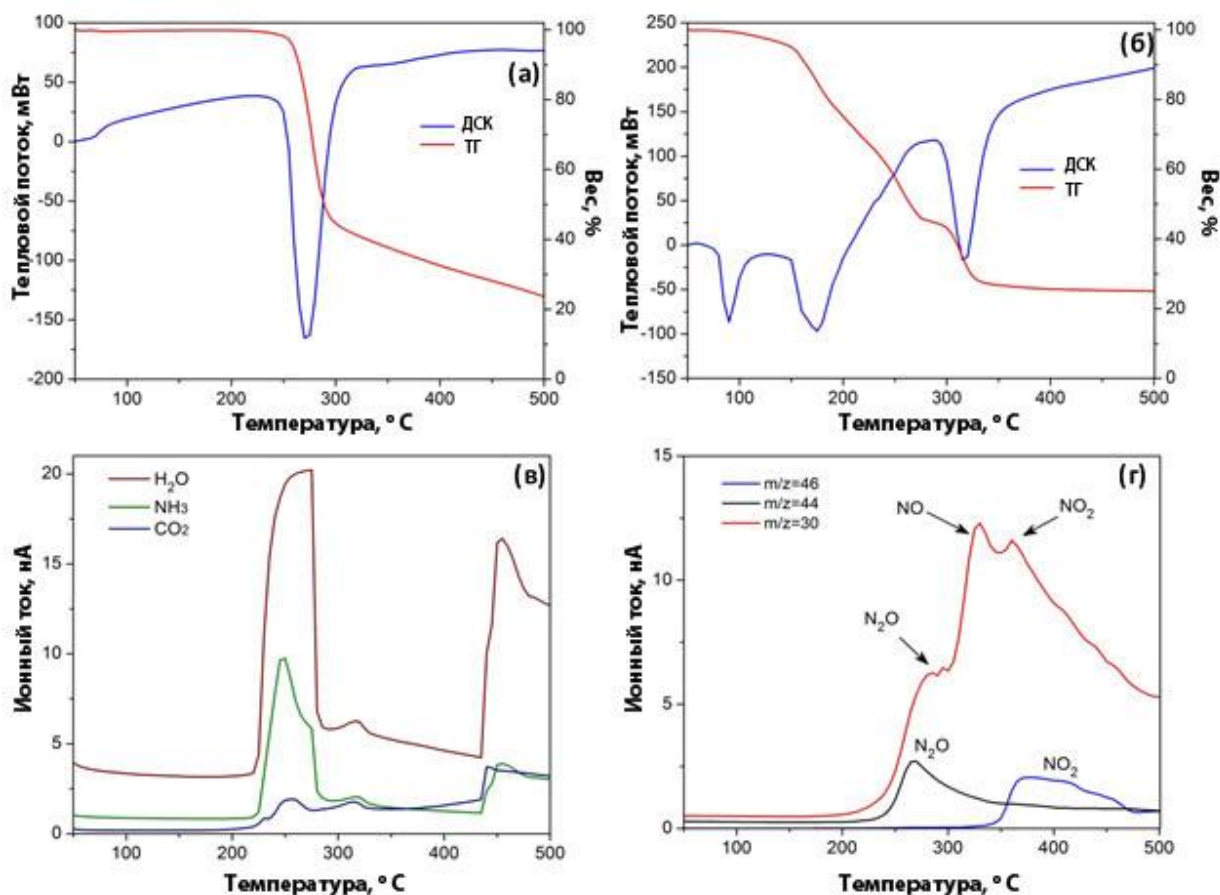


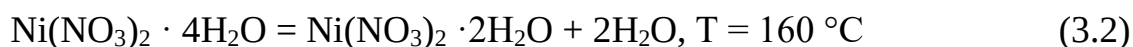
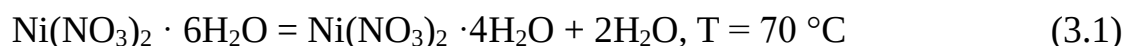
Рисунок 3.6 – Результаты ТГА-ДСК-МС анализа: (а,в) $H_5NC_2O_2$ и (б,г) $Ni(NO_3)_2$

Эти результаты показывают, что глицин начинает интенсивно разлагаться при температуре ~240 °С и в диапазоне температур 240 – 280 °С главными газофазными продуктами являются CO₂, NH₃ и H₂O (рисунок 3.6 в).

Литературные данные по пиролизу глицина говорят о том, что при температуре <300 °С также образуются твердые продукты дипептид и 2,5-пиперазиндион. При более высоких температурах (Т>300 °С) эти твердые продукты разлагаются с образованием CO₂, HCNO, HCN и NH₃. ТГА-ДСК-МС анализ, проведенный в данной работе, подтверждает эти данные существованием двух пиков при ~250 °С и ~450 °С.

Методом ТГА-ДСК анализа разложения нитрата никеля Ni(NiO₃)₂·6H₂O зафиксировано три эндотермических процесса, проходящих при ~70, ~160 и 330 °С (рисунок 3.6 б). Данные по МС анализу свидетельствуют о том, что вода начинает испаряться с ~70 °С и медленно продолжает вплоть до ~300 °С.

Литературный обзор по разложению Ni(NO₃)₂·6H₂O предлагают следующую последовательность реакций:



Разложение Ni(NO₃)₂·2H₂O, ~250 °С



Однако, результаты МС анализа, полученные в данной работе, показывают, что при 250 °С в основном образуется N₂O и только небольшое количество HNO₃. Во время следующей стадии выделяются NO и NO₂ при 330 и 360 °С соответственно.

Результаты ТГА-ДСК анализа газовых соединений, образовавшихся при горении гелей составов φ= 0,75 и 1,75, полученных при аналогичных условиях, показаны на рисунке 3.7. Видно, что температура самовозгорания для обоих реакционных гелей равна ~250 °С. Важно заметить, что в этом случае МС анализ не показывает наличие фаз NH₃ и N₂O, которые доминировали во время разложения прекурсоров. Суммарное количество газовых фаз, обнаруженных при синтезе составов φ=0,75 и φ=1,75, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты МС анализа газов, образовавшихся во время горения гелей при разных соотношениях ϕ

m/z отношение (соединения)	15	16	27	30	43	44	46	63
Интенсивность (%)	NO	CO ₂	NCN	NO	NCNO	CO ₂	NO ₂	HNO ₃
Ионный ток (нА)	3	10	100	100	100	100	30	100
$\phi = 0,75$	0,26	2,5	0,98	13,9	0,094	23,9	0,11	0
$\phi = 1,75$	0,1	2,8	3,3	5,0	0,17	25,8	0,11	0,0014

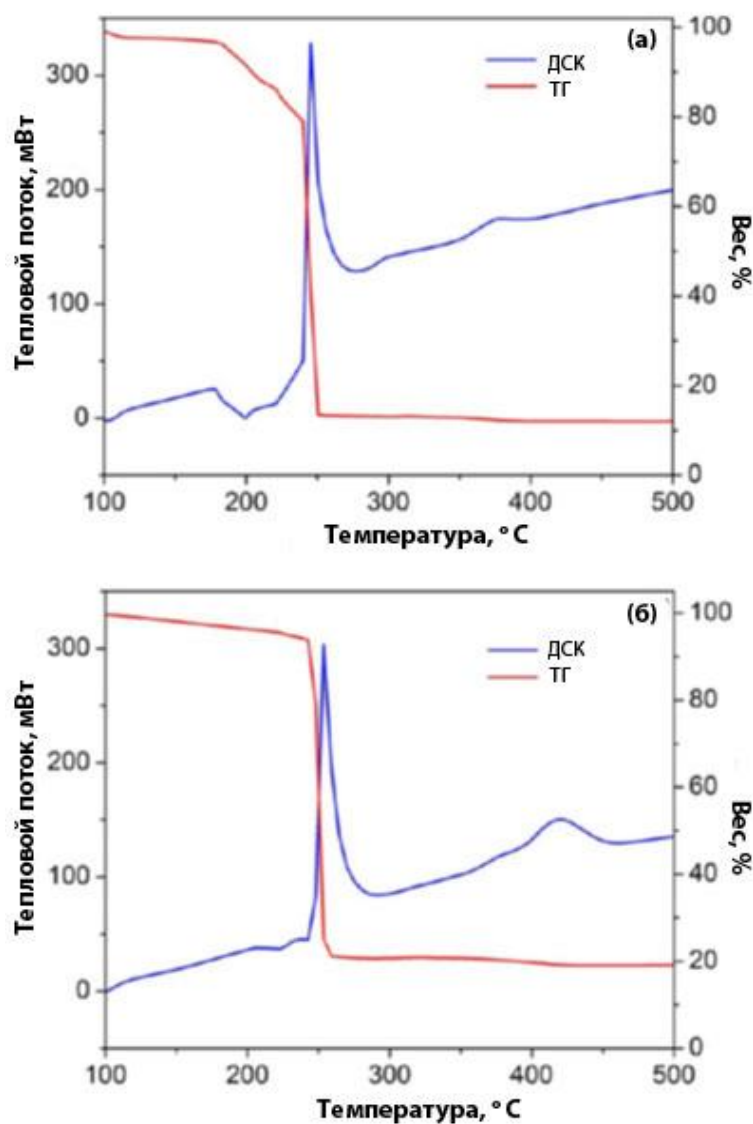


Рисунок 3.7 – Результаты ТГА-ДСК анализа системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ разного ϕ :

(а) 0,75 и (б) 1,75

Анализ этих результатов позволяет сделать следующие заключения:

- Количество выделяющегося NO при $\varphi = 1,75$ намного меньше, чем для состава $\varphi = 0,75$ ($m/z = 15, 30$);
- Содержание CO_2 ($m/z = 16, 44$) и NO_2 ($m/z = 46$), практически, одинаковое для обоих составов;
- Для состава с избытком восстановителя образуется большее количество HCN ($m/z = 27, 3,3$ нА) по сравнению с 0,98 нА для геля с недостатком восстановителя;
- Количество HCNO ($m/z = 43$) примерно одинаковое для обоих составов;
- Небольшое количество HNO_3 ($m/z = 63$) зафиксировано только для состава $\varphi = 1,75$.

3.6 Последовательность структурообразования в реакционном фронте

Как описано в методической части работы метод «заковки» в медном клине был использован для остановки реакционного фронта волны горения. «Закаленный» образец состава $\varphi = 1,25$ исследовался послойно при помощи СЭМ. Результаты анализа СЭМ остановленного фронта представлены на рисунке 3.8. Хорошо видно, что продукт имеет пористую микроструктуру, в то время как непрореагировавший гель в основном беспористый (рисунок 3.8 а). На рисунке 3.8 (б,в) представлены увеличенное изображение «закаленного» фронта горения и соответствующая карта распределения элементов вдоль распространения волны горения. Данные результаты показывают, что толщина «закаленного» фронта составляет примерно 50 мкм. Элементный состав, определенный при помощи ЭДС, показывает, что вдоль направления распространения реакционной волны содержание никеля увеличивается, в то время как количество углерода и кислорода уменьшается.

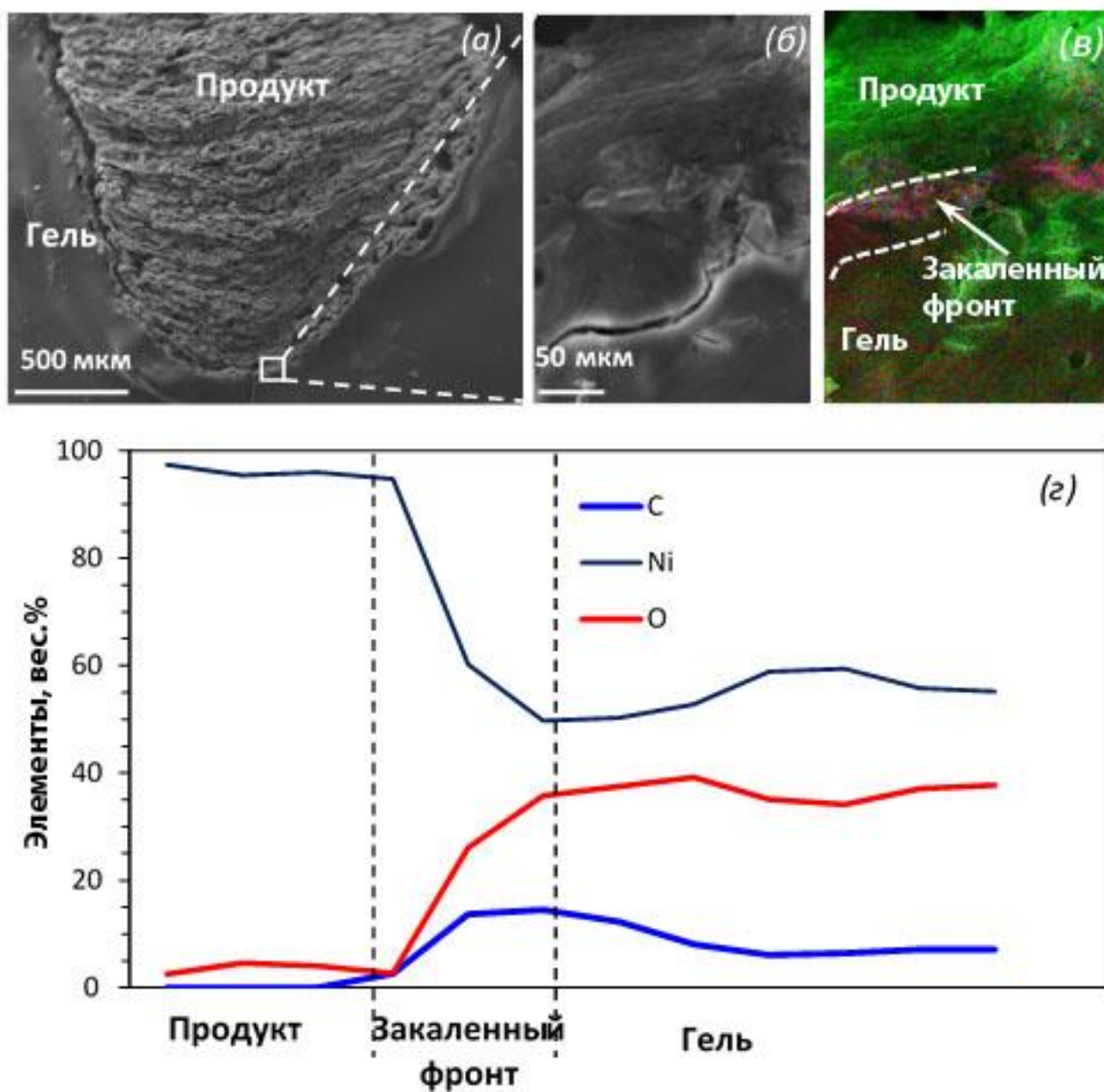


Рисунок 3.8 – Результаты анализа «закаленного» фронта состава $\phi = 1,25$: (а,б) СЭМ и (в,г) ЭДС

Для сравнения структурообразования, проходящего на двух площадях: «закаленный» фронт (рисунок 3.9 а,б) и продукта, отстоящего от «закаленного» фронта на 1000 мкм (рисунок 3.9 в,г), «закаленный» образец исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии.

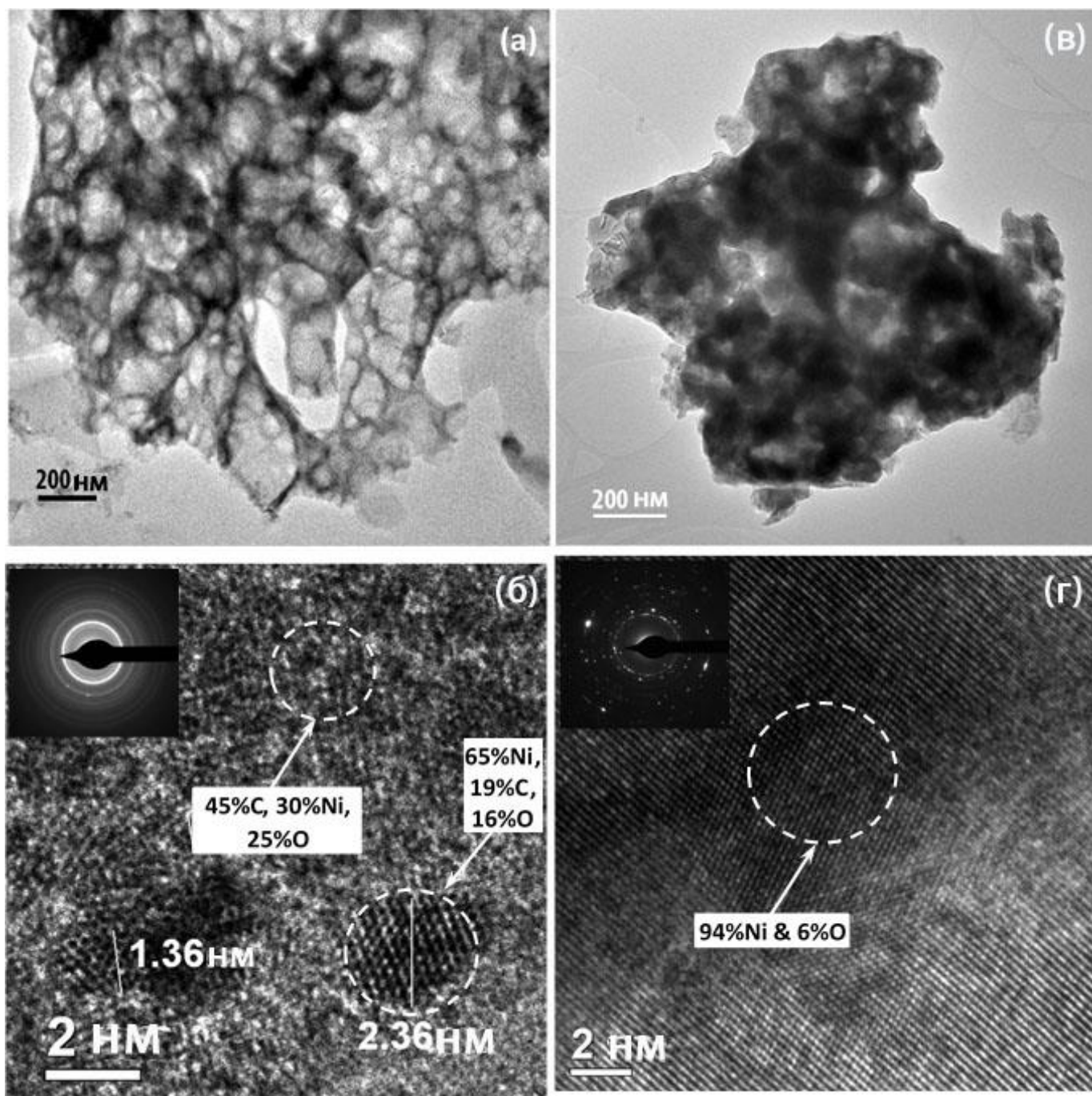


Рисунок 3.9 – ПЭМ (а,б) «закаленного» фронта и (в,г) области продуктов, отстоящей на 1000 мкм от фронта

ПЭМ также, как и СЭМ показывают пенообразную морфологию материала в обеих областях. В области «закаленного» фронта (рисунок 3.9 а) пена состоит из маленьких кристаллических частичек в диапазоне размеров от 1 до 5 нм в диаметре, которые окружены аморфным материалом (рисунок 3.9 б). По результатам энергодисперсионного анализа видно, что наночастицы содержат никель (~65%

масс.), углерод (~19% масс.) и кислород (~16% масс.). Аморфный материал содержит намного больше углерода (~45% масс.) и кислорода (~25% масс.) и меньше никеля (30% масс.).

Пена, находящаяся в области продуктов, является поликристаллическим материалом, образованным из плотно упакованных кристаллитов (рисунок 3.9 в). Область продуктов содержит большие никелевые частицы в диапазоне размеров от 10 нм до нескольких десятков нм. Энергодисперсионный анализ свидетельствует о том, что в этой области никель является основной фазой (~94% масс.) с небольшим количеством кислорода (~6% масс.).

3.7 Механизм протекания реакции

In situ результаты динамики образования твердых и газовых продуктов, а также результаты формирования микроструктуры в условиях самоподдерживающейся реакции позволили сформулировать механизм реакционного взаимодействия в волне горения в системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$.

Схематическое изображение механизма представлено на рисунке 3.10. Основываясь на результатах ТГА-ДСК, можно заключить, что связанная вода из нитрата никеля испаряется на начальной стадии (130 – 160 °С) в зоне нагрева (рисунок 3.2). Эти же результаты говорят о том, что начальная температура разложения для обоих прекурсоров (нитрат никеля и глицин) ~250 °С. Данные динамического МС анализа показывают, что N_2O формируется во время разложения нитрата никеля при 250 °С. В тоже время разложение глицина приводит к образованию газовых фаз NH_3 , CO_2 , H_2O и твердых дипептида и 2,5-пиперазиндиона. Начальная температура разложения реагентов также совпадает с температурой самовозгорания реакционных гелей. Следовательно, можно предположить, что горение в гелях срабатывает за счет экзотермической реакции между газовыми фазами N_2O и NH_3 , образовавшимися из нитрата никеля и глицина. Это доказывается тем наблюдением, что данные продукты являясь, главными газовыми фазами при разложении отдельных реагентов, полностью отсутствуют при горении реакционной смеси. Термодинамический анализ

системы $\text{N}_2\text{O}-\text{NH}_3$ показал, что реакция между этими компонентами характеризуется высокой температурой ($\sim 2500^\circ\text{C}$) и приводит к образованию азота и воды. Зная, что эта

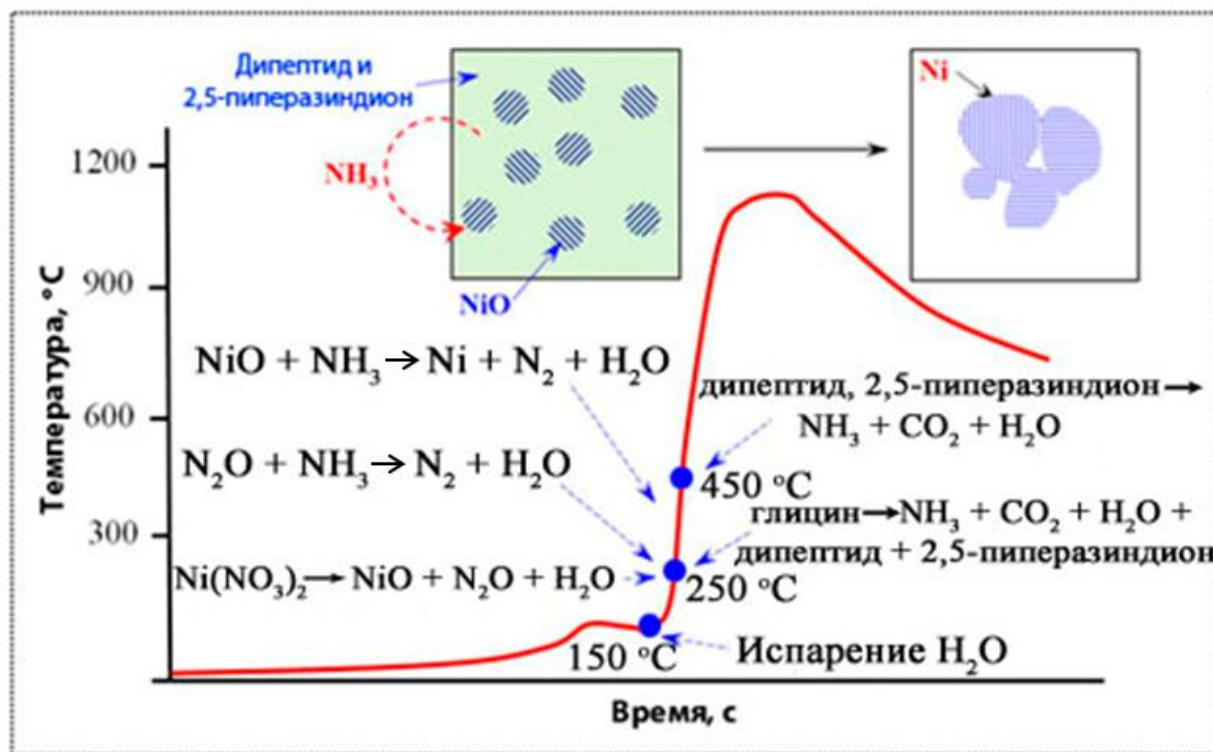
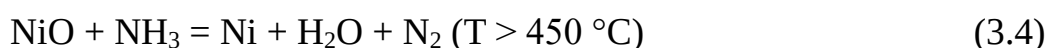


Рисунок 3.10 – Схематическое изображение механизма формирования твердофазного продукта во фронте волны горения в системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$

реакция контролирует процесс горения, можно заключить, что при горении в условиях с недостатком восстановителя ($\varphi < 1$) фаза оксида никеля является главным продуктом синтеза, которая формируется при разложении исходного нитрата никеля. Однако, при горении состава с избытком восстановителя глицин производит избыточное количество NH_3 , дипептида и 2,5-пиперазиндиона при температуре ниже 300°C (рисунок 3.10). В этом случае формирование чистого никеля достигается благодаря восстановлению NiO избыточным количеством NH_3 по следующей эндотермической реакции:



Важно заметить, что NH_3 может образовываться не только во время прямого разложения глицина, а также постепенно при разложении дипептида и 2,5-пиперазиндиона при температурах больше чем $450\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.10).

Для доказательства того, что аммиак действительно ответственен за формирование никеля, промежуточный материал (рисунок 3.11 а), полученный нагреванием нитрата никеля до $250\text{ }^\circ\text{C}$, был нагрет снова в насыщенном аммиаком потоке аргона при 250 и $500\text{ }^\circ\text{C}$. РФА демонстрирует, что при $250\text{ }^\circ\text{C}$ продукт содержит только фазу оксида никеля (рисунок 3.11 б). Однако в условиях нагрева до $500\text{ }^\circ\text{C}$ продукт состоит исключительно из металлического никеля (рисунок 3.11 в).

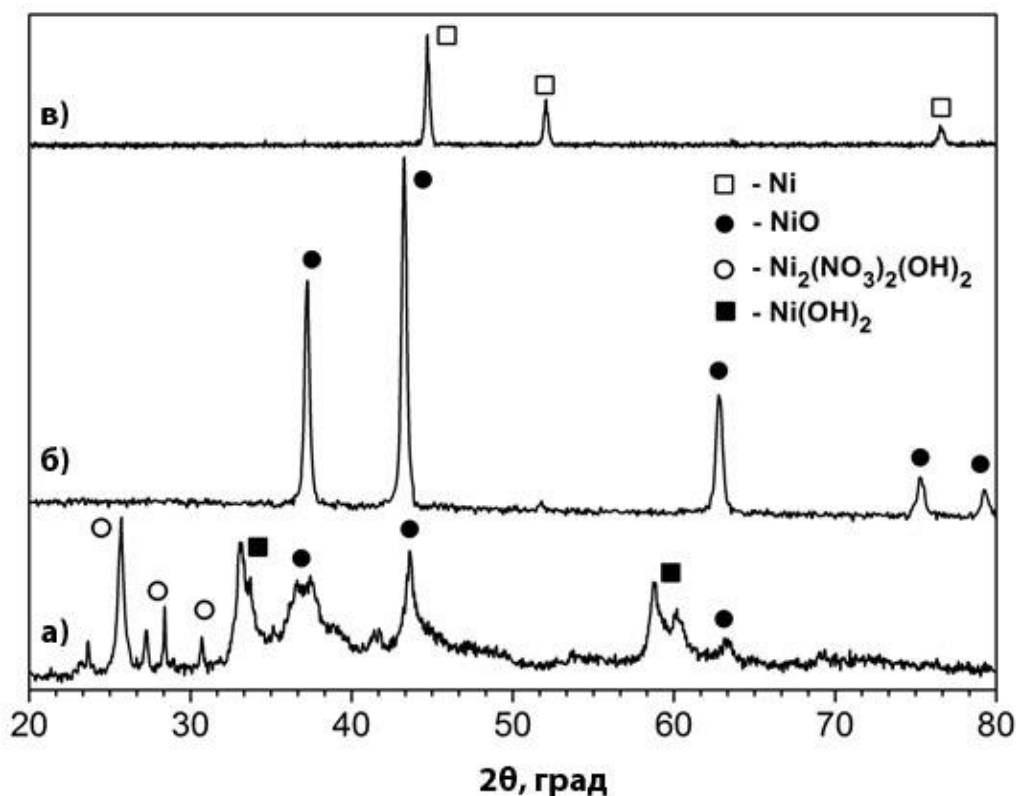


Рисунок 3.11 – Результаты РФА: (а) продуктов разложения нитрата никеля при $T=250\text{ }^\circ\text{C}$; (б) продуктов разложения в атмосфере насыщенной аммиаком при $T=250\text{ }^\circ\text{C}$ и (в) $500\text{ }^\circ\text{C}$

3.8 Оценка возможности протекания предложенного механизма в других системах

Предложенный механизм может также работать и для синтеза других переходных металлов в системах нитрат металла – глицин, которые имеют аналогичную схему разложения нитратов. Однако, стоит отметить, что процесс должен проходить в самоподдерживающемся режиме горения. Это определяет жесткие связи между адиабатической температурой горения и соответствующими равновесными продуктами. В частности, должны быть удовлетворены 2 условия: система с большим отношением восстановителя к окислителю должна иметь достаточно высокую температуру горения для обеспечения и прохождения самоподдерживающейся реакции, а также под этими условиями синтеза термодинамика процесса должна допускать существование чистых металлов.

Термодинамические расчеты, проведенные для некоторых систем на основе нитрат металла – глицин (рисунок 3.12), показывают, что для всех составов адиабатическая температура горения увеличивается с ростом φ , достигает максимума при $\varphi = 1$, а затем постепенно уменьшается. Для систем на основе Ni, Cu и Co формирование металлической фазы является термодинамически возможным процессом (рисунок 3.12 а-в), в то время как образование чистого железа в системе нитрат железа – глицин является неблагоприятствующим фактором (рисунок 3.12 г). При высоком коэффициенте φ в такой системе более выгодным оказывается формирование карбида железа (Fe_3C). Стоит также отметить, что механизм горения для определенных металлов (Ni, Cu, Co) может иметь некоторые отличительные особенности из-за различия в температуре разложения и формировании промежуточных продуктов. Например, при разложении нитрата никеля и меди при $T = 200 - 250\text{ }^\circ\text{C}$ образуются промежуточные нитраты. Во время разложения нитрата кобальта таких соединений не формируется, а также испарение связанной воды полностью заканчивается уже при $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$. Другая особенность, проявляемая при разложении нитрата кобальта, связана с образованием оксидов азота (N_2O , NO) при более низких температурах ($\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$). Однако, общей особенностью синтеза

материалов горением растворов является возникновении экзотермической реакции

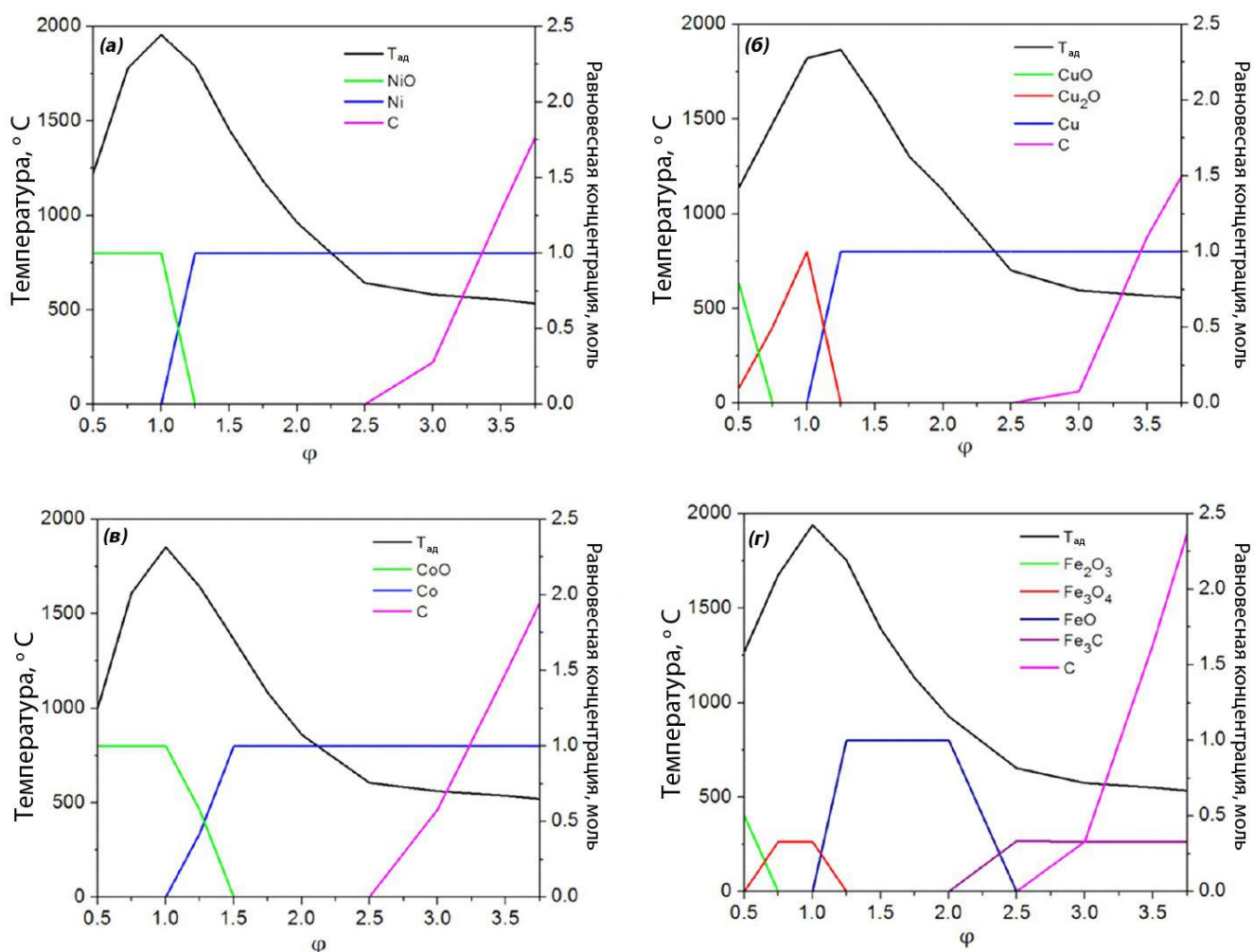


Рисунок 3.12 – Адиабатическая температура горения и равновесные составы в зависимости от соотношения ϕ для систем: (а) нитрат никеля – глицин; (б) нитрат меди – глицин; (в) нитрат кобальта – глицин; (г) нитрат железа – глицин

между оксидами азота и аммиаком, образующимися при разложении исходных прекурсоров. Данная реакция ответственна за распространение фронта горения, а также за созданием восстановительной атмосферы избытком восстановителя, которая способствует восстановлению оксидов металла до чистых металлов (или сплавов).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, ИМПРЕГНИРОВАННОГО В ВЫСОКОПОРИСТЫЙ НОСИТЕЛЬ SiO_2

Для исследования полученный раствор импрегнировали в носитель и после сушки пытались инициировать на воздухе. Однако, для возникновения самоподдерживающейся реакции оказалось недостаточно тепла. Для повышения экзотермичности смеси предложено к исходному раствору добавить NH_4NO_3 в количестве 20% масс. от общей массы реагентов.

4.1 Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов

Как описано в предыдущей главе, горение реакционной смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ на воздухе при избытке восстановителя ($\varphi \geq 1,25$) приводит к образованию в качестве продукта чистого металла (Ni). Ожидалось, что аналогичный механизм будет работать и во время горения реакционной смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ импрегнированной в высокопористый носитель. Однако, как показали результаты экспериментов, в данном случае, не зависимо от отношения φ , которое варьировалось в диапазоне 1 – 3, конечным продуктом реакции всегда оказывался NiO (рисунок 4.1).

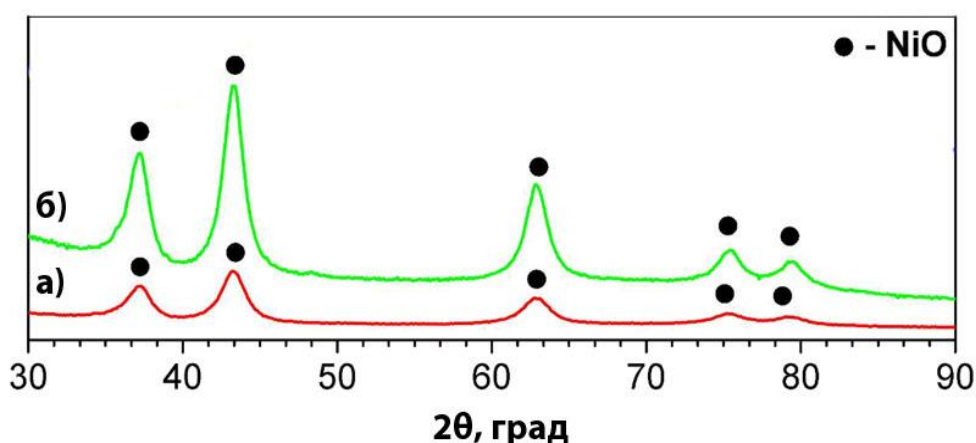


Рисунок 4.1 – Результаты РФА продуктов горения смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ на воздухе, импрегнированной на носитель SiO_2 при разных соотношениях φ : (а) 1.25, (б) 3

4.2 Динамика и кинетика фазообразования при горении импрегнированных образцов на воздухе

Результаты динамического рентгенофазового анализа представлены на рисунке 4.2 а. Исходная реакционная среда является рентгеноаморфной ($t = 25$ с). Во время прохождения первой стадии реакции, когда фронт горения проходит вдоль сканируемой области ($25 - 40$ с), можно наблюдать существование только одной фазы Ni (111). В течение второй реакционной стадии в зоне догорания ($t > 40$ с)

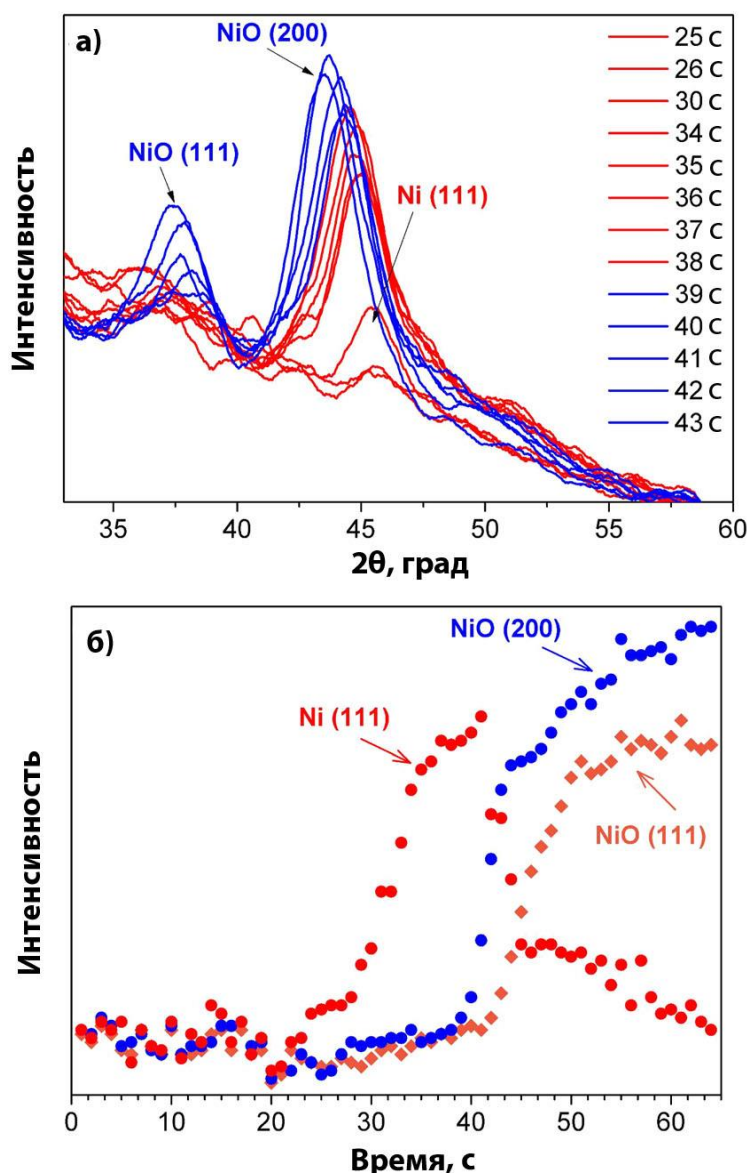


Рисунок 4.2 – ДРФА горения смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ на носителе SiO_2 ; $\varphi=3$; воздух; 0,1 МПа

относительная интенсивность пиков Ni уменьшается, в то время как пики NiO появляются и растут (рисунок 4.2 б). Принимая во внимание тот факт, что скорость распространения фронта горения равна 1 мм/с, и ширина сканируемой области составляет ~2 мм, можно заключить, что пики оксида никеля появляются спустя 5 – 7 с после прохождения фронтом горения исследуемой области.

Как было упомянуто выше, повторного окисления никеля не происходит во время горения не импрегнированных образцов состава $\varphi \geq 1,25$. Причину такого эффекта можно найти, проанализировав микроструктуру продуктов.

4.3 Характеристика и сравнение микроструктуры продуктов горения, полученных при синтезе на воздухе

Никель, образовавшийся во время синтеза чистых растворов, имеет пенообразную микроструктуру с микронным масштабом гетерогенности (рисунок 4.3 а). Продукт, сформировавшийся при горении импрегнированной среды, имеет высокопористую наноструктуру с размером частиц ~5 нм (рисунок 4.3 б). Вероятно, экстремально тонкие частицы никеля, образовавшиеся во фронте горения, окисляются даже в течение относительно короткого времени (~ 10 с) пребывания в зоне догорания.

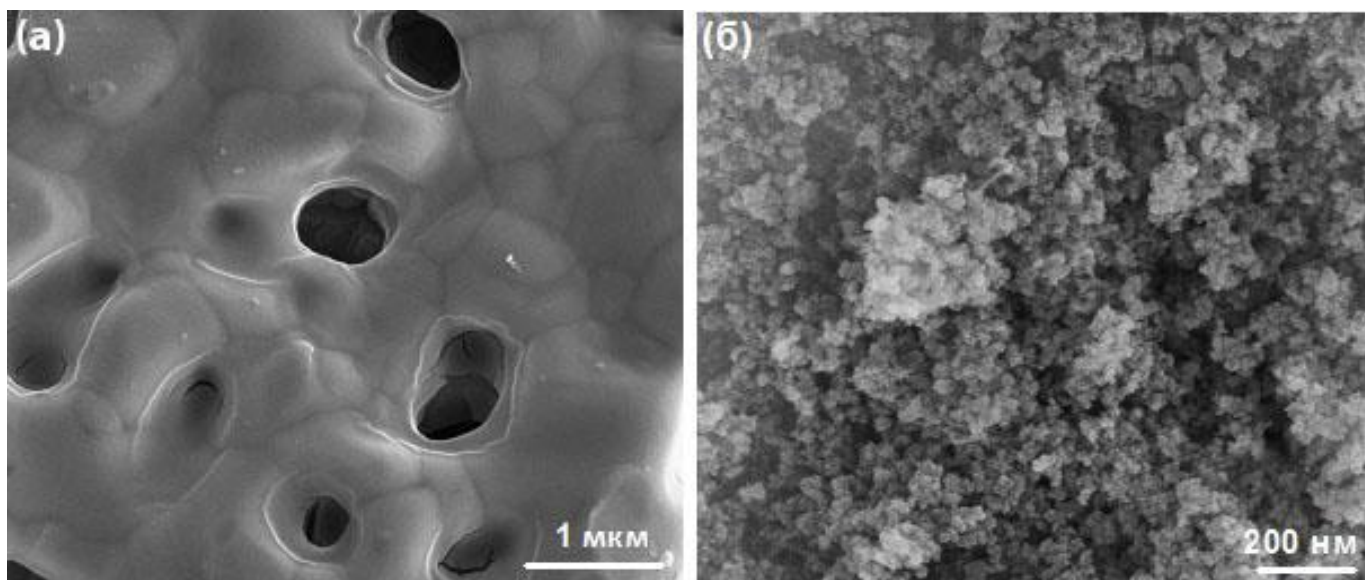


Рисунок 4.3 –Микроструктуры продуктов горения: (а) геля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, $\varphi=1,25$ и (б) смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ на носителе SiO_2 , $\varphi = 3$.

Для предотвращения окисления синтез проводили в атмосфере аргона при давлениях 0,1 – 0,5 МПа

4.4 Характеристика горения при синтезе импрегнированных образцов в инертной атмосфере аргона и на воздухе

Температурные профили распространения волны горения вдоль импрегнированной среды изображены на рисунке 4.4 (а-в). Видно, что максимальная температура горения не зависит существенным образом от давления аргона в реакторе и находится на уровне 700 °С. Скорость волны горения увеличивается с ростом давления аргона (рисунок 4.4 г). Такой эффект может быть связан с тем фактом, что увеличение давления газа в реакторе ведет к меньшему расширению реагирующей среды в реакционном фронте, включая носитель SiO₂, обеспечивая большую теплопроводность пористой среды, что приводит к увеличению скорости распространения реакционного фронта. Величины максимальной температуры горения и скорости распространения фронта реакции, полученные в аргоне и на воздухе, аналогичны. Однако, можно увидеть окисление никеля в зоне догорания при реакции на воздухе (рисунок 4.4 б кривая б).

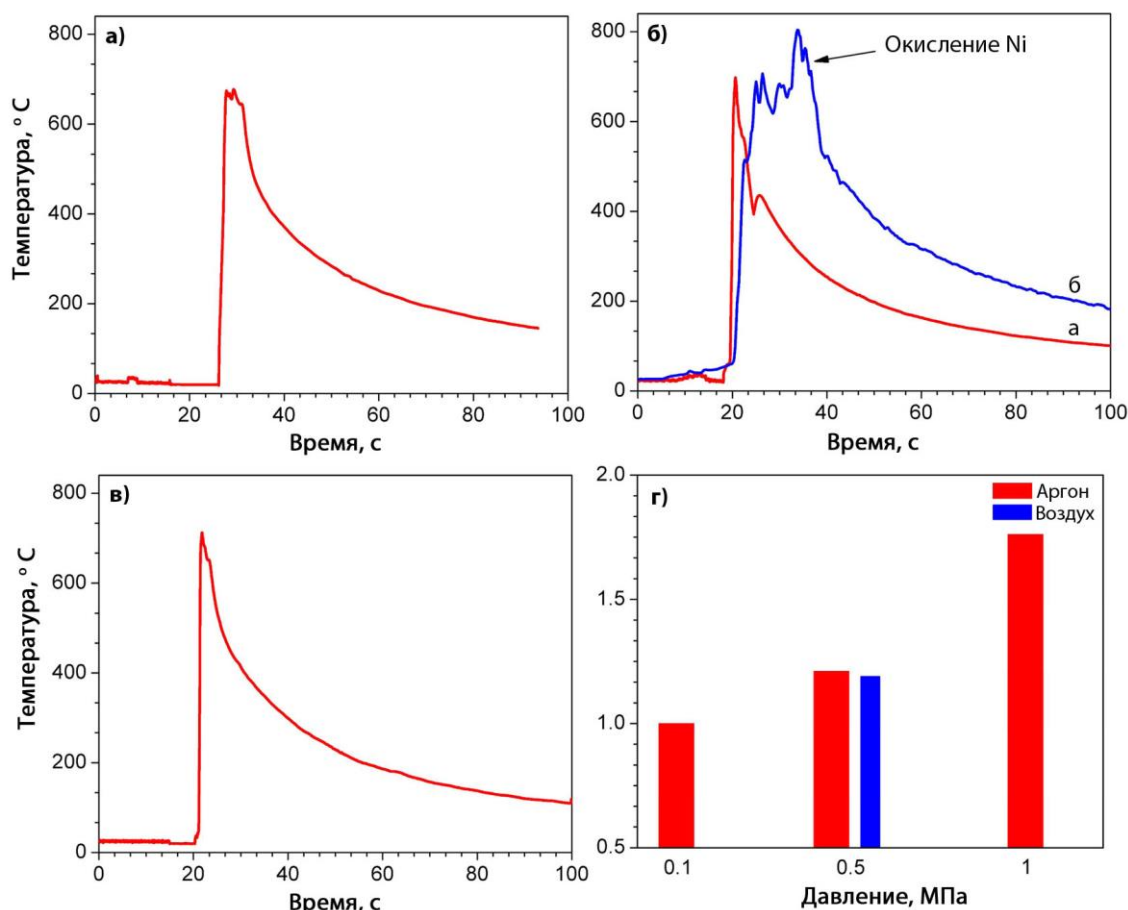


Рисунок 4.4 – Температурные профили и скорости распространения волны горения смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ на носителе SiO_2 , $\varphi = 3$, при давлениях: (а) 0,1 МПа Ar; (б) 0,5 МПа Ar (кривая а) и воздух (кривая б); (в) 1 МПа Ar.

4.5 Динамика и кинетика фазообразования при горении импрегнированных образцов в инертной атмосфере

Данные ДРФА, полученные при горении реакционной смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ на носителе SiO_2 в инертной атмосфере аргона, демонстрируют, что в волне горения образуется только фаза металлического никеля (рисунок 4.5). Однако, результаты РФА конечных продуктов, полученных при 0,1 и 0,2 МПа аргона, представляют собой NiO (рисунок 4.6 а,б). Полная конверсия нитрата никеля до никеля наблюдается только при 0,5 МПа аргона (рисунок 4.6 г). Полученные результаты противоречат друг другу и имеют нетривиальное объяснение. С одной стороны, окисление экстремально тонких частиц никеля (5 нм) происходит, когда они подвергаются воздействию воздуха после синтеза и полного охлаждения.

Температура продукта увеличивается снова во время открытия реактора, когда никель подвергается взаимодействию с атмосферой воздуха. С другой стороны, полное отсутствие пиков оксида никеля после синтеза при более высоком давлении ($P > 0,4$ МПа) аргона.

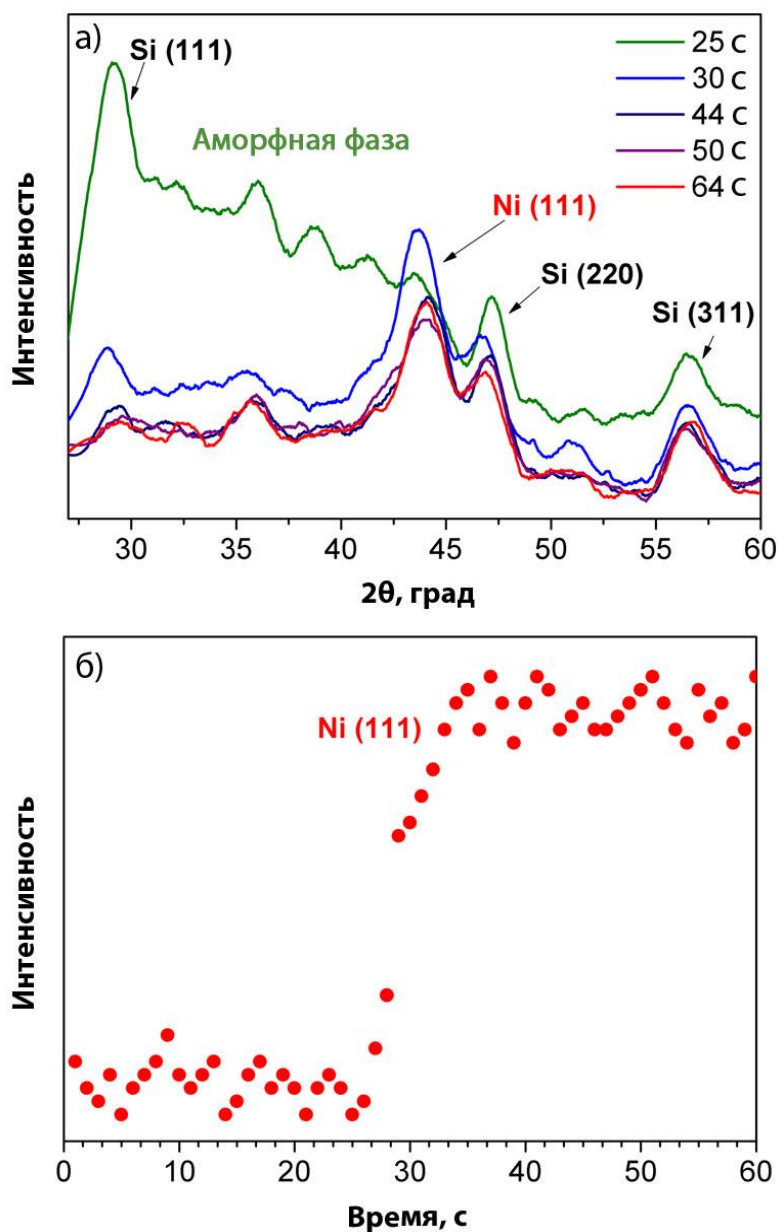


Рисунок 4.5 – ДРФА горения смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ на носителе SiO_2 ; $\varphi=3$; аргон; 0,1 МПа

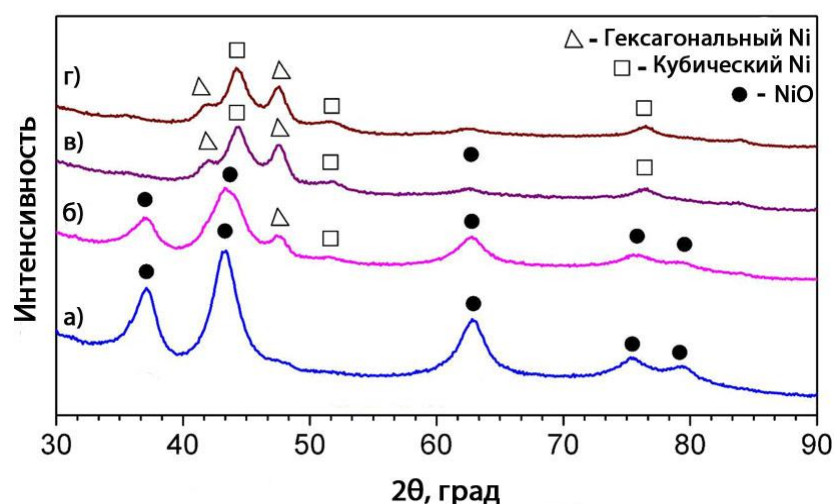


Рисунок 4.6 – РФА продуктов горения смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ на носителе SiO_2 ; $\varphi = 3$; при разном давлении аргона: (а) 0,1 МПа, (б) 0,2 МПа, (в) 0,3 МПа, (г) 0,5 МПа

Предполагается, что небольшого количества примеси кислорода ($< 0,001$ вес.%) в аргоне при некоторых критических давлениях становится достаточным для пассивации поверхности ультратонких никелевых частиц тонким аморфным слоем фазы NiO. Будучи аморфной, фаза не отображается на РФА даже после вылеживания образца на воздухе в течение 2-3 дней. Присутствие поверхностной фазы NiO подтверждается результатами фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 4.7). Спектр $\text{Ni } 2p^{3/2}$ показывает существование обоих состояний никеля Ni(II) и Ni(0).

Результаты рентгенофазового анализа также свидетельствуют о наличии двух модификаций никеля при давлении аргона больше 0,2 МПа: стабильная ГЦК фаза и метастабильная ГПУ (рисунок 4.6 в,г). Стоит отметить, что до настоящего момента горением растворов при аналогичных условиях была получена только ГЦК фаза [159,205].

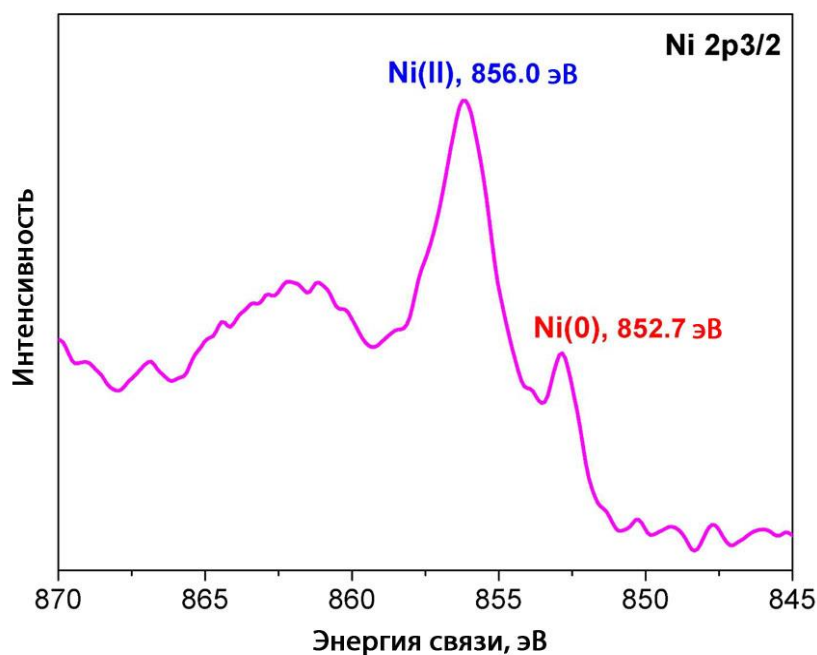


Рисунок 4.7 – Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Ni/SiO₂ катализатора, полученного при 0,5 МПа аргона

4.6 Анализ продуктов горения, полученных при синтезе в инертной атмосфере

Результаты ПЭМ продукта после синтеза в атмосфере аргона при давлении 0,5 МПа также хорошо сочетаются с утверждением о формировании пассивационного слоя. На рисунке 4.8 (а) представлено светлопольное изображение (ПЭМ) катализатора, полученного при давлении 0,5 МПа аргона. Материал состоит из пористых агломератов, которые содержат аморфный SiO₂ и наноразмерные кристаллы никеля. Электронная микродифракция, представленная на рисунке 4.8 (а), подтверждает, что частицы никеля являются кристаллическими. ПЭМ с высоким разрешением предоставляет доказательство того, что наночастицы никеля действительно состоят из частиц размером 2-5 нм в диаметре и встроены в высокопористую матрицу SiO₂ (можно заметить кристаллические частицы, окруженные аморфной матрицей) (рисунок 4.8 б,в). Интерференционные полосы, отображенные на рисунке 4.8 (в), соответствуют кристаллической решетки никеля. Микрофотография продукта, полученная в режиме СПЭМ HAADF, еще раз подтверждает выше изложенные факты (рисунок 4.9 а). СПЭМ контраст (Z-контраст)

зависит от атомного веса: контраст на рисунке 4.9 (а) светлее для тяжелых атомов (Ni) и темнее для более легких элементов (Si и O). ЭДС спектр подтверждает, что светлое

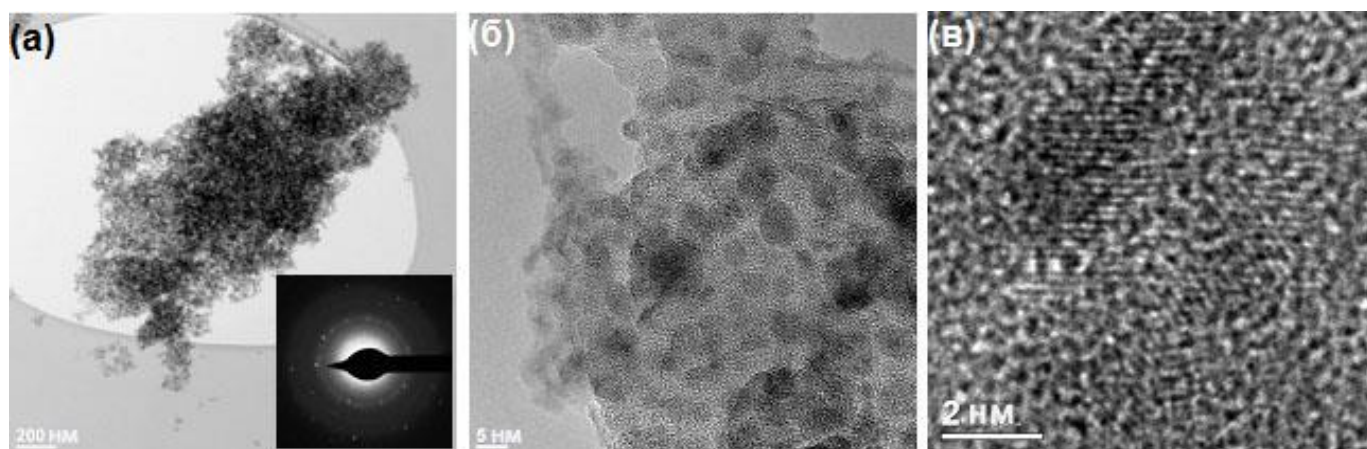


Рисунок 4.8 – ПЭМ катализатора Ni/SiO₂, полученного при давлении 0,5 МПа аргона:

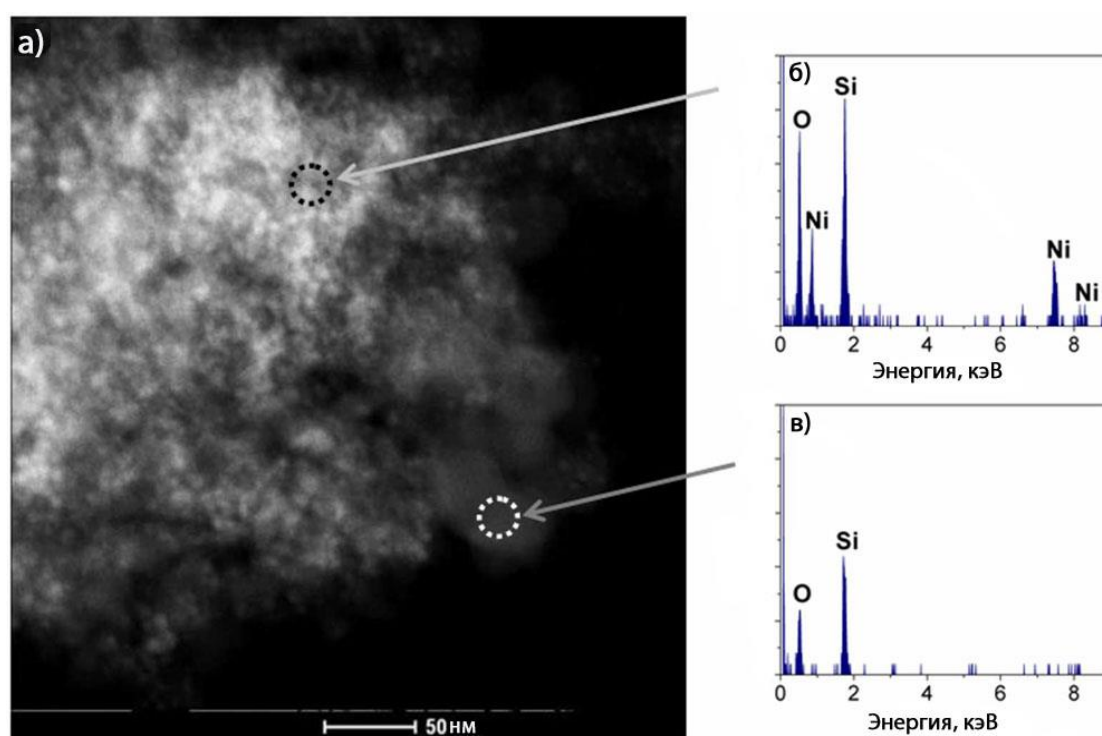


Рисунок 4.9 – Микрофотография катализатора Ni/SiO₂, полученного при 0,5 МПа аргона: (а) СПЭМ и (б,в) ЭДС

изображение соответствует никелю (рисунок 4.9 б), а более темное – кремнию (рисунок 4.9 в). Атомное соотношение [Si]/[O] близко 1:2, что является свойственным для SiO₂. На рисунке 4.9 (б) отображаются все три элемента Ni, Si и O, это связано с

тем, что частицы никеля встроены в матрицу SiO_2 . Таким образом, оба анализа свидетельствуют о высокой дисперсности частиц никеля, окруженных носителем SiO_2 с высокой удельной поверхностью. Удельная поверхность катализатора Ni/SiO_2 , полученного при 0,5 МПа аргона составила $155 \text{ м}^2/\text{г}$.

4.7 Каталитическая активность и селективность катализаторов Ni/SiO_2 и Ni

Для оценки каталитических свойств катализаторов, полученных на носителе (Ni/SiO_2) и Ni катализатора, полученного из чистых растворов, проведены лабораторные испытания на базе Университета Нотр-Дам, США. Методика исследований приведена в соответствующей главе работы. Данные по конверсии и селективности метана, монооксида углерода, водорода и ацетальдегида в реакции разложения этанола при участии Ni/SiO_2 катализатора представлены на рисунке 4.10. Видно, что 90% конверсии этанола и 30% селективности водорода

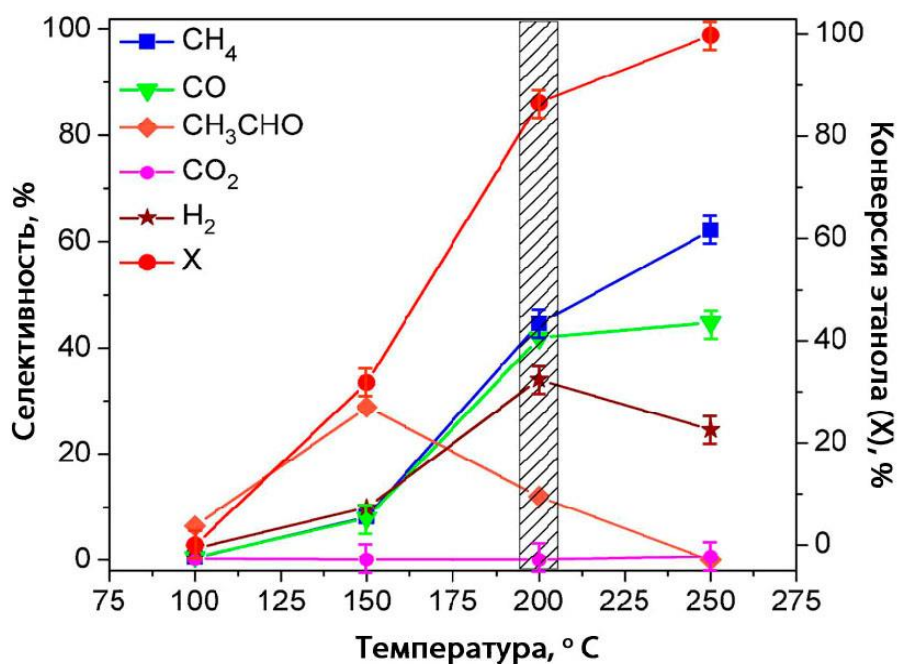


Рисунок 4.10 – Конверсия (X) этанола и селективность CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , CH_3CHO в реакции разложения этанола над катализатором Ni/SiO_2

удается достичь при относительно низкой температуре 200 °С. Сравнение данных по конверсии этанола и селективности водорода при участии Ni/SiO₂ катализатора и Ni катализатора, полученного из чистых растворов, говорит о том, что первый катализатор обладает гораздо большей активностью и селективностью, чем второй в исследуемом диапазоне температур (рисунок 4.11).

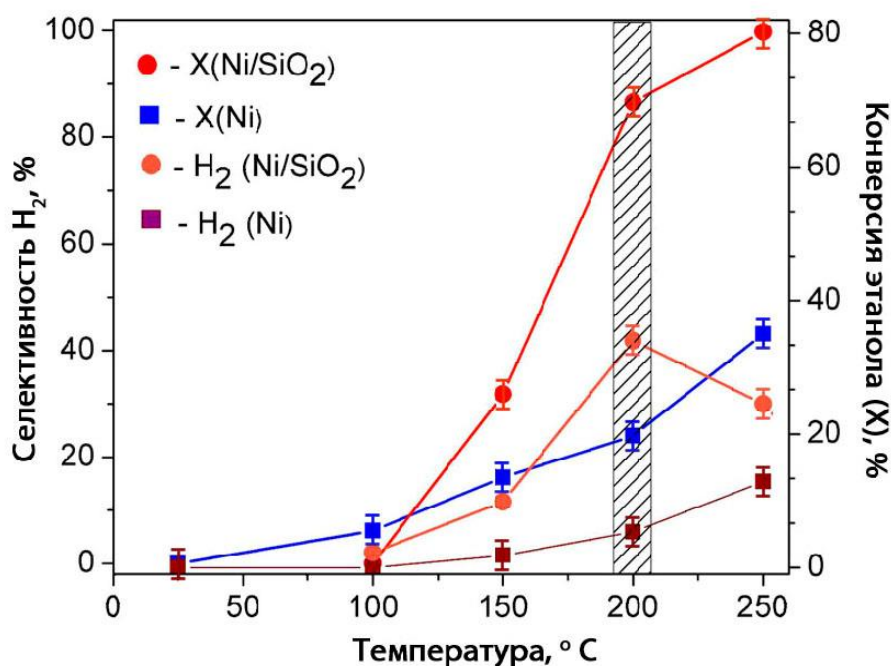


Рисунок 4.11 – Конверсия и селективность разложения этанола над катализаторами Ni/SiO₂ и Ni

На рисунке 4.12 представлены результаты активности и селективности реакции разложения этанола до H₂, CH₄ и CO в течение 100 ч при температуре 200 °С. В ходе реакции конверсия этанола составляет более 90%, а значения селективности для метана, монооксида углерода и водорода ~40, 37 и 30% соответственно. Эти данные говорят о, практически, полном разложении этанола с образованием небольшой доли ацетальдегида. Также видно, что катализатор Ni/SiO₂ не уменьшает активность и селективность в течение 100 ч работы по сравнению с Ni катализатором, который деактивируется в течение нескольких часов работы. Таким образом, высокодисперсные частицы никеля имеют решающее значение при разработке

высокоактивного и селективного катализатора для стабильного производства водорода.

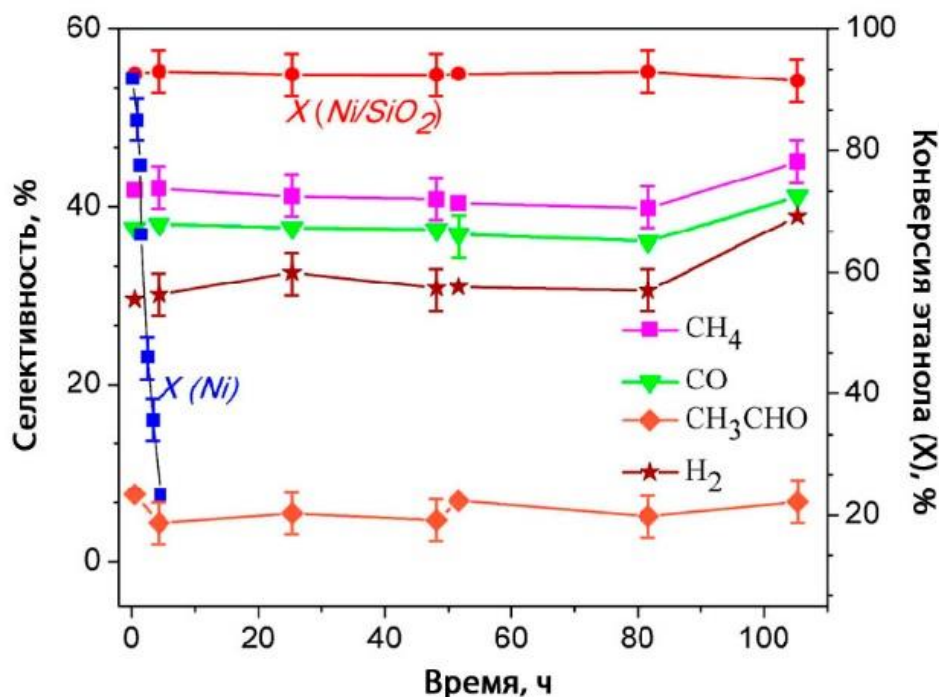


Рисунок 4.12 – Конверсия (X(Ni)) над Ni катализатором, конверсия (X(Ni/SiO₂)) и селективность CH₄, CO, H₂, CH₃CHO над Ni/SiO₂ катализатором в реакции разложения этанола при 200 °С

Поверхностный состав катализатора до проведения реакции разложения этанола (рисунок 4.13 а) и после 100 ч реакции (рисунок 4.13 б) был проанализирован рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Пик углерода, соответствующий исходному катализатору (~285 эВ), не подвергся никаким изменениям и после 100 ч реакции и соответствует ~7% поверхностного углерода. Это важный результат, поскольку образование углеродистых соединений является главной проблемой в реакции риформинга этанола, что приводит к быстрой деактивации катализатора. Более того, удельная поверхность отработанного катализатора осталась абсолютно такой же, как и до реакции (155 м²/г). Все полученные результаты свидетельствуют о том, что катализатор Ni/SiO₂ является превосходным кандидатом для долгосрочного производства водорода из этанола.

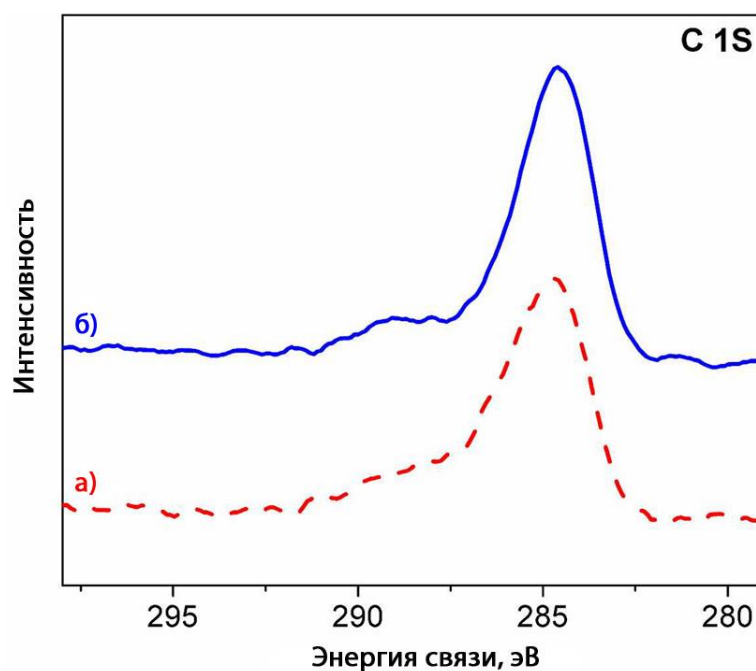


Рисунок 4.13 – Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: (а) исходного катализатора Ni/SiO₂ и (б) после 100 ч реакции разложения этанола

Аналогичные испытания катализаторов проведены в ООО Научно-технический центр "ТАТА". Результаты по стабильности катализаторов свидетельствуют о том, что катализатор Ni/SiO₂, полученный методом СВС в растворе, превосходит все сравниваемые катализаторы и увеличивает срок эксплуатации на 67%.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$, ИМПРЕГНИРОВАННОГО В МАТРИЦУ SiO_2 С ЗАДАННОЙ КАНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

5.1 Термический анализ образования продуктов реакции

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа показали, что реакционная смесь

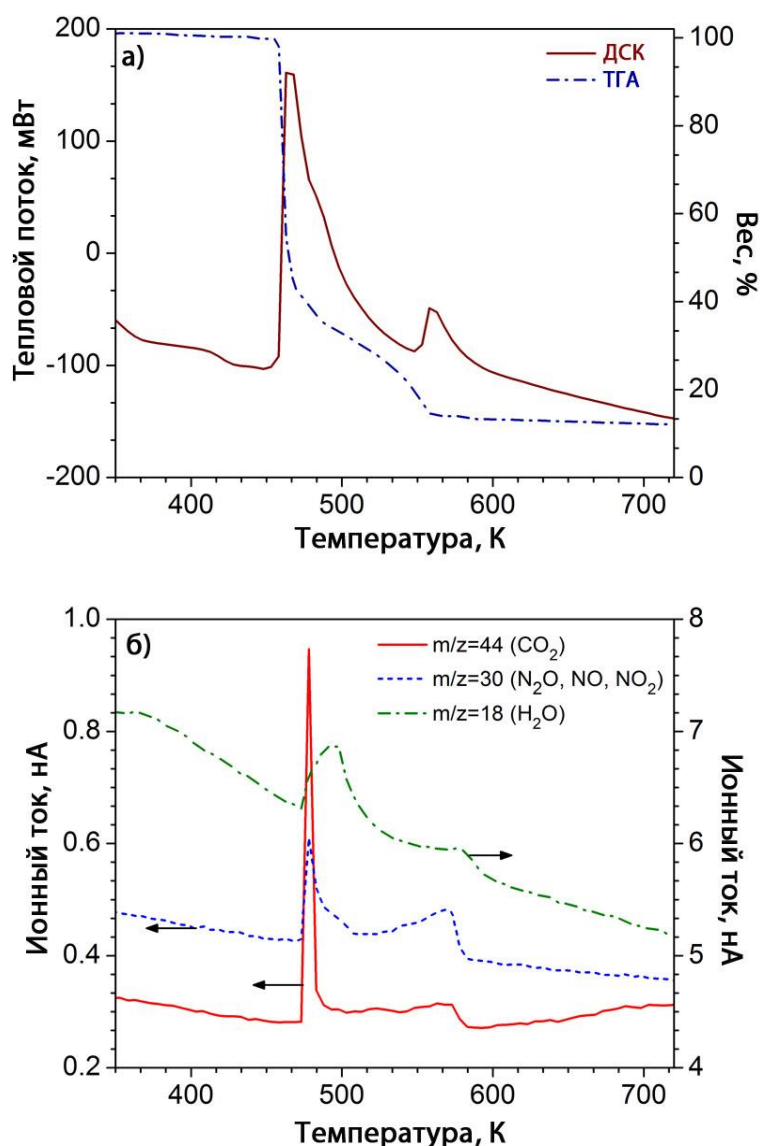


Рисунок 5.1 – Термический анализ реакционной смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ в матрице SiO_2 : (а) ТГА-ДСК анализ и (б) МС анализ

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, импрегнированная в матрицу SiO_2 , при разложении имеет один сильный и один слабый экзотермический пик при 177 °С и 287 °С соответственно (рисунок 5.1 а). Интенсивный пик совпадает с областью, характеризующейся резкой убылью массы образца (~55%). Следующая область характеризуется более медленной потерей массы (~33 %). Во время первого реакционного шага высвобождается 440 Дж/г энергии и только 40 Дж/г в течение второго шага. Из результатов динамического масс-спектрального анализа видно интенсивное высвобождение газофазных продуктов CO_2 , H_2O , N_2O , NO , NO_2 при температуре 177 °С (рисунок 5.1 б). В главе 3, посвященной изучению механизма СВС в растворах, показано, что горение в системах нитрат металла – глицин вызвано высоко экзотермической реакцией между оксидом азота (N_2O) и аммиаком, образующимися во время разложения нитрата металла и глицина. В системе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ температура самовозгорания совпадает с температурой начала разложения нитрата железа и температурой плавления нитрата аммония и равна 177 °С. Постепенная потеря массы между двумя экзотермическими пиками связана с медленным окислением твердых органических остатков (дипептида и 2,5-пиперазиндиона), образовавшихся при разложении глицина. После второго экзотермического пика существенной потери массы образцом не наблюдается, что свидетельствует о полном окислении органических остатков (рисунок 5.1 а).

5.2 Характеристика горения реакционной смеси

Видео кадры, полученные при помощи высокоскоростной инфракрасной камеры, иллюстрируют распространение реакционного фронта горения через цилиндрический образец, состоящий из реакционной смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, импрегнированной в матрицу SiO_2 (рисунок 5.2 а). На кадрах видно, как после локальной инициации с верхнего края образца, при помощи раскаленной проволоки, волна экзотермической реакции движется через реакционную среду со скоростью ~0,4 мм/с. Профиль волны горения показывает, что температура резко увеличивается со скоростью 200 °С/с, достигает 727 °С и затем относительно

медленно ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) падает. Данные результаты подчеркивают уникальность условий, проходящих во время горения реакционной смеси внутри матрицы, что позволяет проводить быстрый синтез материалов с использованием простого оборудования и без необходимости в использовании внешних источников энергии.

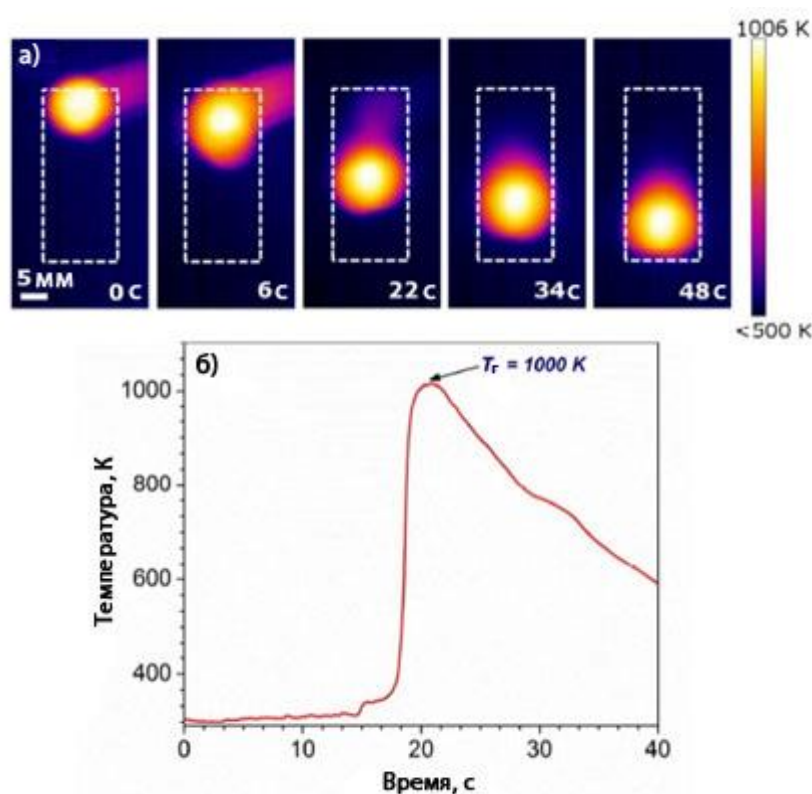


Рисунок 5.2 – CBC смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ в матрице SiO_2 : (а) ИК видео кадры и (б) температурный профиль волны горения

5.3 Характеристика продуктов, полученных CBC смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ в матрице SiO_2 и методом химического осаждения $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Из анализа продуктов синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии можно сделать вывод о том, что длительная термообработка в течение 2-6 ч способствует значительному росту частиц оксида железа в матрице SiO_2 . Важно отметить, что интенсивный рост частиц оксида железа разрушает тонкие стенки каналов в матрице (рисунок 5.3 в,г). Противоположный эффект наблюдается после кратковременного синтеза горения в режиме распространения волны. Повреждений

матричных каналов не наблюдается, что позволяет синтезировать ультратонкие частицы.

Согласно результатам ПЭМ Fe_2O_3 после выщелачивания матрицы содержание частиц меньше 5 нм составляет ~95% (средний размер ~3,5 нм) (рисунок 5.4 а) Изображения с высоким разрешением обеспечивают информацию об атомной структуре и морфологии наночастиц Fe_2O_3 (рисунок 5.4 б,в). Микродифракция электронов указывает на присутствие отражений (104) и (110) с межплоскостными расстояниями 0,27 и 0,25 нм соответственно (рисунок 5.4 в).

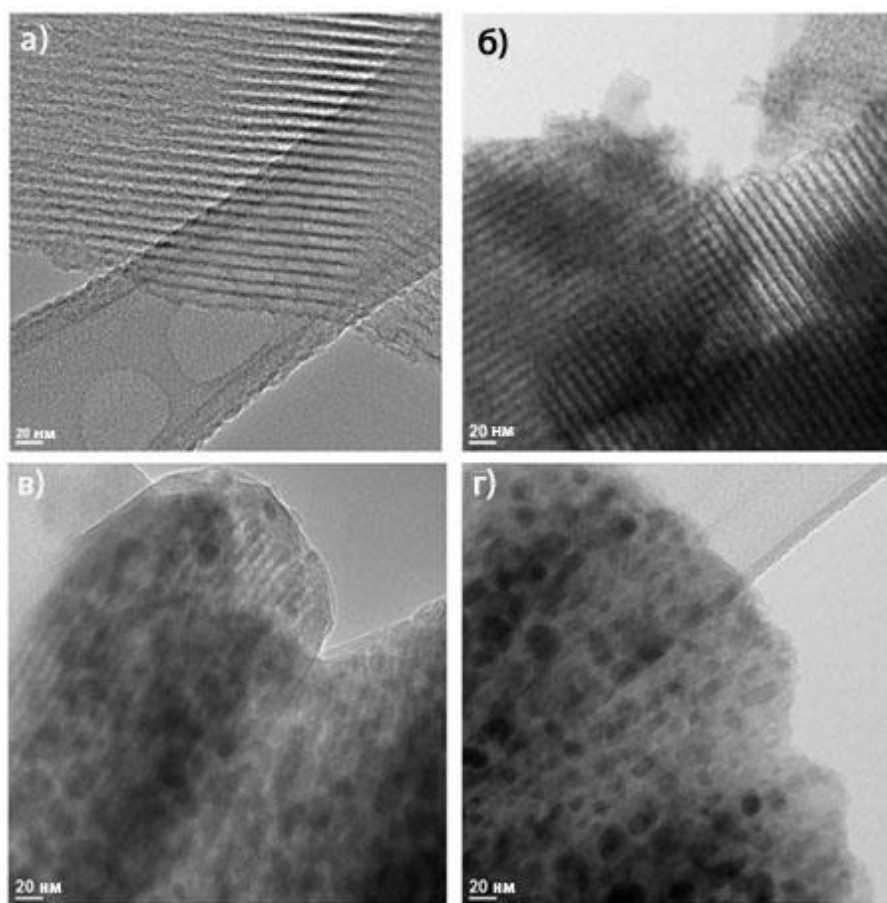


Рисунок 5.3 – ПЭМ: (а) исходная матрица SiO_2 ; (б – г) композит $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, полученный разными методами: (б) СВС; (в) термообработка в течение 2 ч при 727 °С; (г) термообработка в течение 6 ч при 727 °С

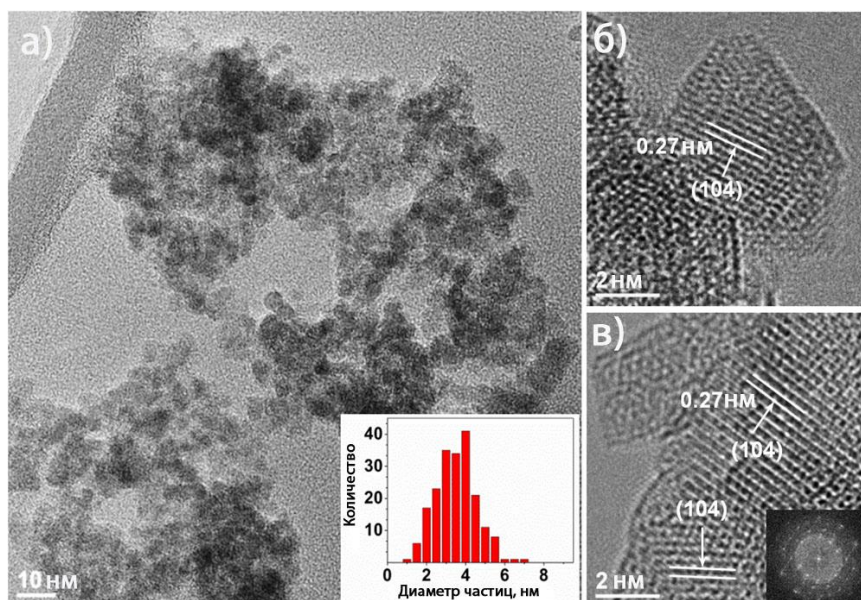


Рисунок 5.4 – ПЭМ и распределение частиц гематита по размеру после СВС и выщелачивания матрицы

Также эти данные свидетельствуют о том, что частицы Fe_2O_3 действительно кристаллические.

ПЭМ анализ гематита, полученного термообработкой в течение 2 и 6 ч после выщелачивания SiO_2 , представлен на рисунках 5.5 и 5.6. Основываясь на данных ПЭМ, после термообработки продукт содержит полидисперсные частицы с размером от 2 до 25 нм (рисунок 5.5 а и 5.6 а). Статистический анализ показывает, что фракция частиц с диаметром ниже 5 нм составляет всего 30% при термообработке в течение 2 ч и 22% при 6 ч термообработке. Средний диаметр частиц равен 6-8 нм. На рисунках 5.5 (б) и 5.6 (б) представлены изображения частиц Fe_2O_3 , полученные при помощи ПЭМ высокого разрешения. На обоих изображениях присутствуют кристаллографические проекцию (4,4,-1) на которых видны атомные плоскости (104) и (110) с межплоскостными расстояниями 0,27 и 0,25 нм.

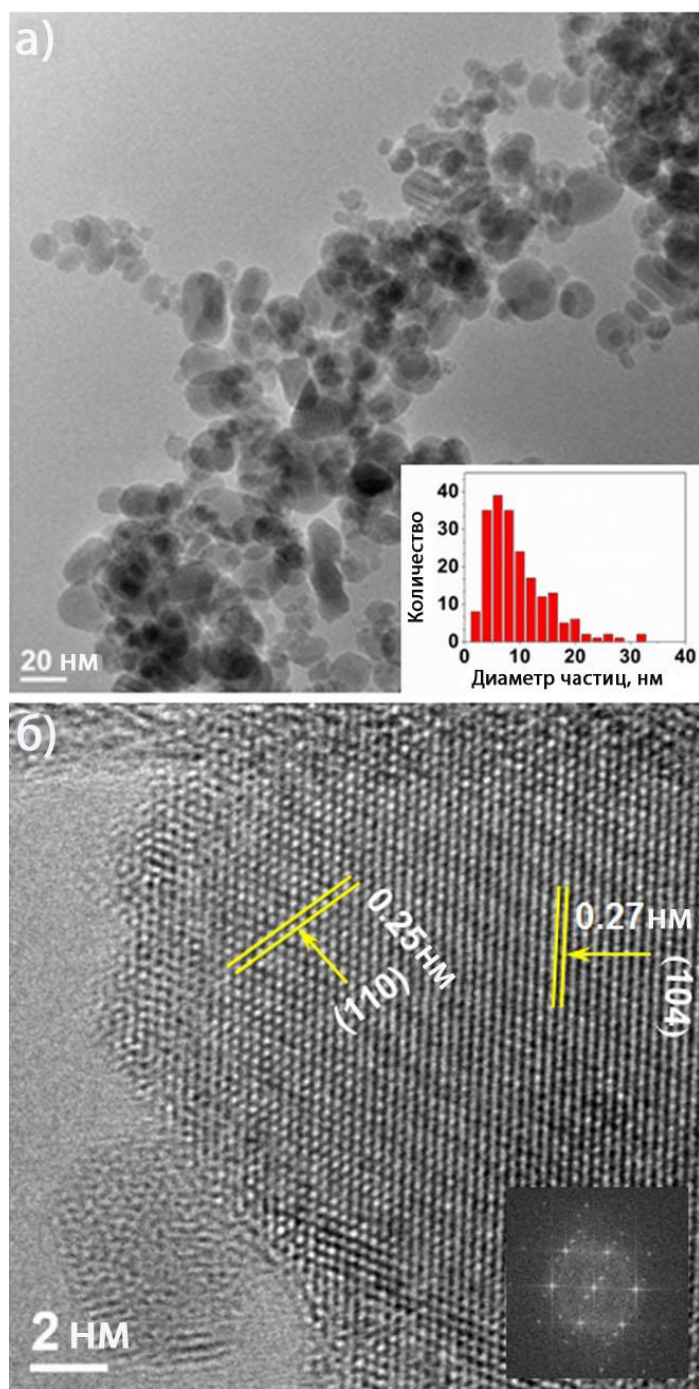


Рисунок 5.5 – ПЭМ и распределение частиц гематита по размеру после термообработки при 727 °С в течение 2 ч и выщелачивания матрицы

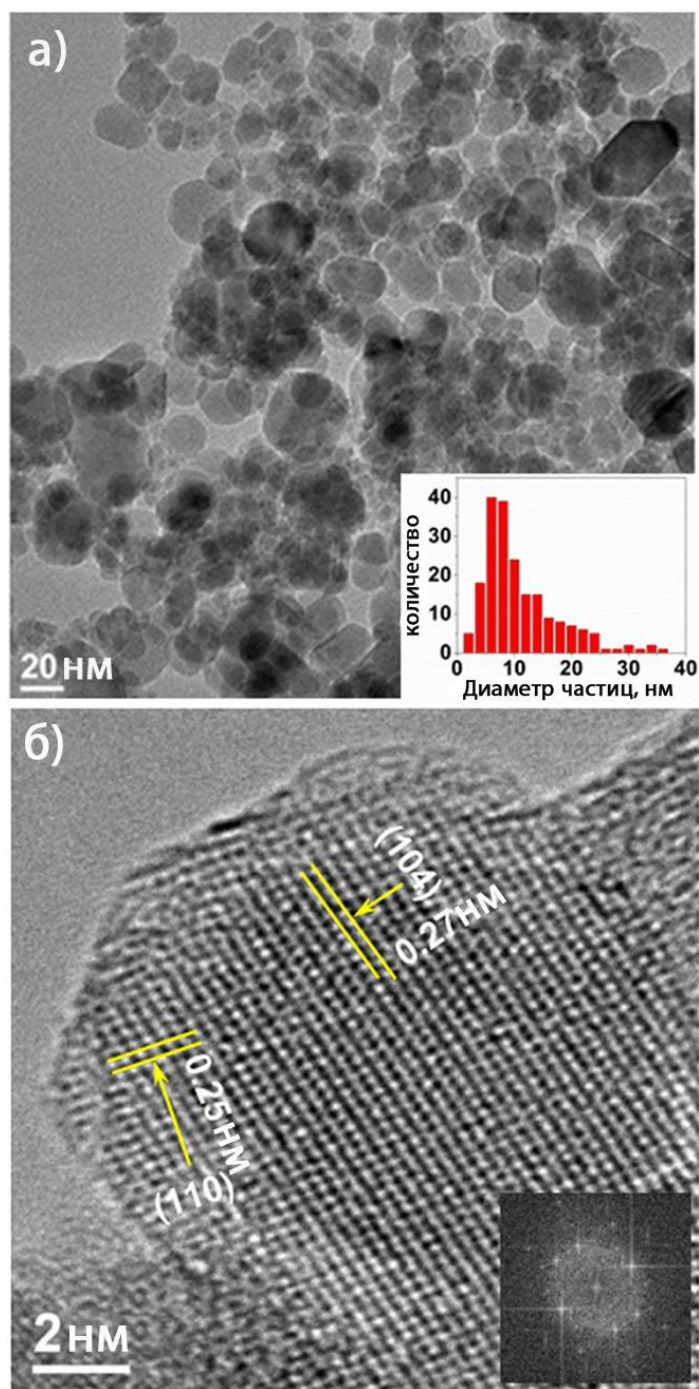


Рисунок 5.6 – ПЭМ и распределение частиц гематита по размеру после термообработки при 727 °С в течение 6 ч и выщелачивания матрицы

Удельная площадь поверхности гематита, полученного СВС смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, составляет 132 м²/г. В то время как, площадь поверхности продукта, полученного термообработкой в течение 2 и 6 ч, составляет 94 и 60 м²/г соответственно (рисунок 5.7). Эти данные подтверждают результаты ПЭМ анализа и говорят о том, что методом горения реакционного раствора, импрегнированного в

матрицу с заданной канальной структурой, можно получать ультратонкие частицы гематита с высокой удельной поверхностью.

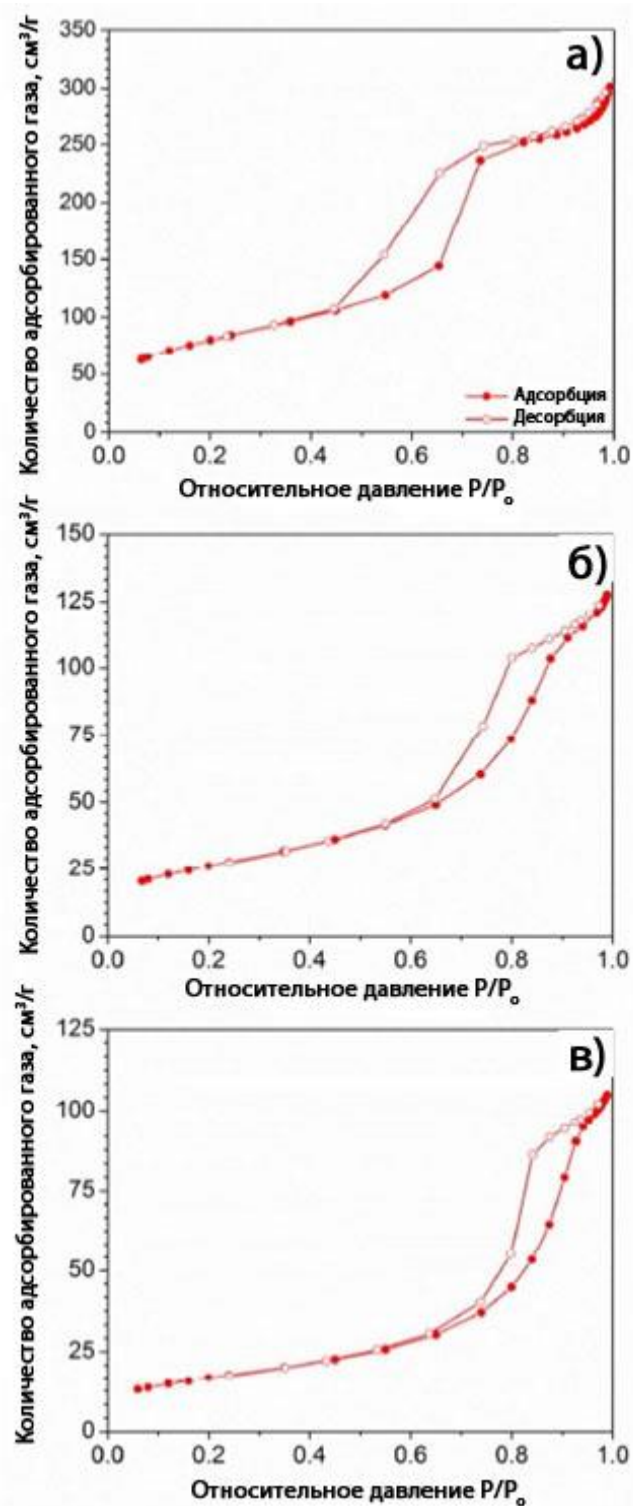


Рисунок 5.7 – Изотермы адсорбции-десорбции азота: (а) наночастицы Fe_2O_3 , полученные СВС; наночастицы Fe_2O_3 , полученные термообработкой в течение: (б) 2 ч и (в) 6 ч

5.4 Анализ продуктов при помощи инфракрасной и рамановской спектроскопии

Характеристику колебаний, полученных нанокристаллов, изучали методом инфракрасной спектроскопии Фурье (рисунок 5.8 а). Теоретический анализ показал, что решетка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ должна иметь шесть инфракрасных активных мод [206], среди которых две активные моды соответствуют колебаниям параллельным оси с,

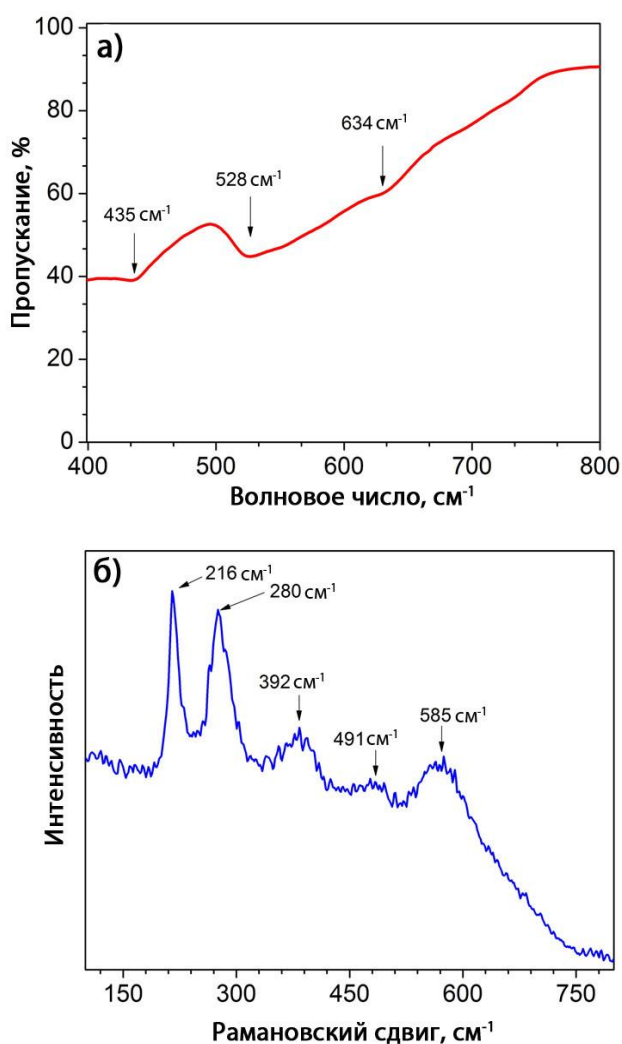


Рисунок 5.8 – Результаты анализа Fe_2O_3 , полученного СВС: (а) ИК-спектр и (б) спектр комбинационного рассеяния

а остальные перпендикулярны ей. В соответствие с литературными данными [207], нормальные моды валентных колебаний Fe-O в структуре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ появляются примерно при 480 и 540 cm^{-1} , а пики, соответствующие колебаниям параллельным оси

с – при 630 и 440 см^{-1} . На рисунке 5.8 (а) пик 528 см^{-1} можно отнести к нормальной моде валентных колебаний Fe-O, а пики 634 и 435 см^{-1} связаны с модами, которые имеют поляризацию параллельную оси с. Следует отметить отсутствие прогнозируемого пика 480 см^{-1} , соответствующего валентному колебанию Fe-O перпендикулярному оси с. Таким образом, данные полученные ИК-спектроскопией позволяют заключить, что образец, полученный СВС смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ в матрице SiO_2 , состоит исключительно из α -фазы Fe_2O_3 . В отличие от этого продукты, полученные термообработкой в течение 2 и 6 ч, имеют существенную разницу в ИК спектре и содержат некоторое количество γ - фазы (рисунок 5.9). Все линии, принадлежащие α - Fe_2O_3 , соответствуют нормальным модам валентных колебаний к оси с при длинах волн 412 и 525 см^{-1} и колебаниям параллельным оси с при 628 и 480 см^{-1} . Нормальные моды к оси с (особенно адсорбция при $\sim 525 \text{ см}^{-1}$) значительно уже по сравнению с продуктом полученным горением. ИК-спектр продуктов, полученных термообработкой, также демонстрирует присутствие трех пиков фазы γ - Fe_2O_3 , сосредоточенных в районе 576, 597 и 683 см^{-1} .

Продукт α - Fe_2O_3 , полученный СВС в растворе, также был охарактеризован методом рамановской спектроскопии. Рамановский спектр содержит 5 линий α - Fe_2O_3 : 216, 280, 292, 491, 585 см^{-1} (рисунок 5.8 б). Литературные данные рамановского спектра наноструктурированного гематита свидетельствуют о существовании 7 пиков: 226, 245, 293, 298, 412, 500, 612 см^{-1} . Вероятно, что два пика (245 и 412 см^{-1}) отсутствуют в рамановском спектре из-за малых размеров частиц, наблюдаемые пики значительно шире и смещены в сторону более низких волновых чисел, что связано с квантово-размерным эффектом. Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют об отличительном характере колебаний ультратонких частиц α - Fe_2O_3 , получаемых горением и химическим осаждением с последующей термической обработкой.

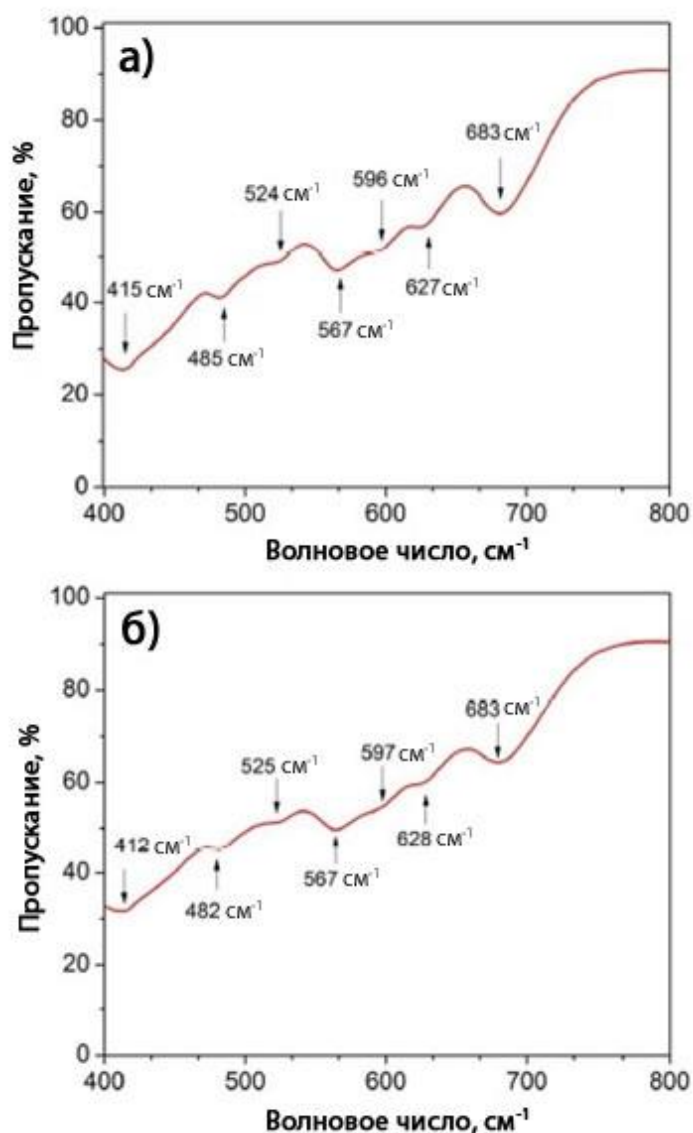


Рисунок 5.9 – ИК-спектры Fe_2O_3 , полученного термообработкой в течение: (а) 2 ч и (б) 6 ч

5.5 Исследование магнитных свойств $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Принимая во внимание высокую удельную поверхность, малый размер частиц и отличный характер колебаний нанокристаллов, полученных методами СВС и химического осаждения с последующей термической обработкой, важно исследовать и магнитные свойства данных материалов. Магнитные свойства ультратонких наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были исследованы в зависимости от температуры и приложенного магнитного поля (H). Сначала рассмотрено влияние температуры на

намагниченность (M), а затем охарактеризованы кривые намагничивания, полученные при высокой (300 K) и низкой (5K) температурах.

Зависимость намагниченности от температуры представлена на рисунке 5.10 (а). Кривая 1 соответствует эксперименту, в котором охлажденный до 5 K при нулевой напряженности магнитного поля образец, нагревался до комнатной температуры в присутствии магнитного поля напряженностью 1 кЭ. Кривая 2 соответствует эксперименту, где охлажденный в присутствии магнитного поля напряженностью 1 кЭ образец нагревался до комнатной температуры в том же поле. В диапазоне температур 70 – 300 K наблюдаются, по существу, идентичные результаты с видом кривых, соответствующим поведению типичных парамагнетиков. Снижение намагниченности с ростом температуры можно объяснить с точки зрения внутренней намагниченности наночастиц, подверженных термическим флуктуациям, аналогично спинам атомов в парамагнитных материалах.

Однако, при низких температурах (ниже ~ 70 K – температура блокировки) кривые 1 и 2 разительно отличаются. В случае кривой 2 магнитные моменты наночастиц, охлаждаемых в ограниченном магнитном поле, выравниваются благодаря этому полю и «замораживаются» при температуре блокировки. При нагревании от 5 K намагниченность остается «замороженной», т.е. изменяется незначительно, пока не будет достигнута температура блокировки, где магнитные моменты частиц «размораживаются» и проявляют парамагнитное поведение. В 1 эксперименте магнитные моменты каждой частицы также «заморожены» при температуре ниже температуры блокировки, но ориентированы случайным образом, типичным для кластеров спинового стекла [208], так что суммарная намагниченность ансамбля стремится к нулю. При нагревании намагниченность ансамбля случайно ориентированных магнитных моментов возрастает, так как тепловая энергия частиц позволяет их моментам все больше и больше выравниваться в присутствии магнитного поля. При превышении температуры «блокировки» намагниченность начинает проявлять тоже парамагнитное поведение, как и при 2 эксперименте.

На рисунке 5.10 (б) и (в) представлены зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля при температурах 300 K и 5 K. Кривая

намагничивания, наблюдаемая при комнатной температуре, показывает две примечательные особенности (рисунок 5.10 б).

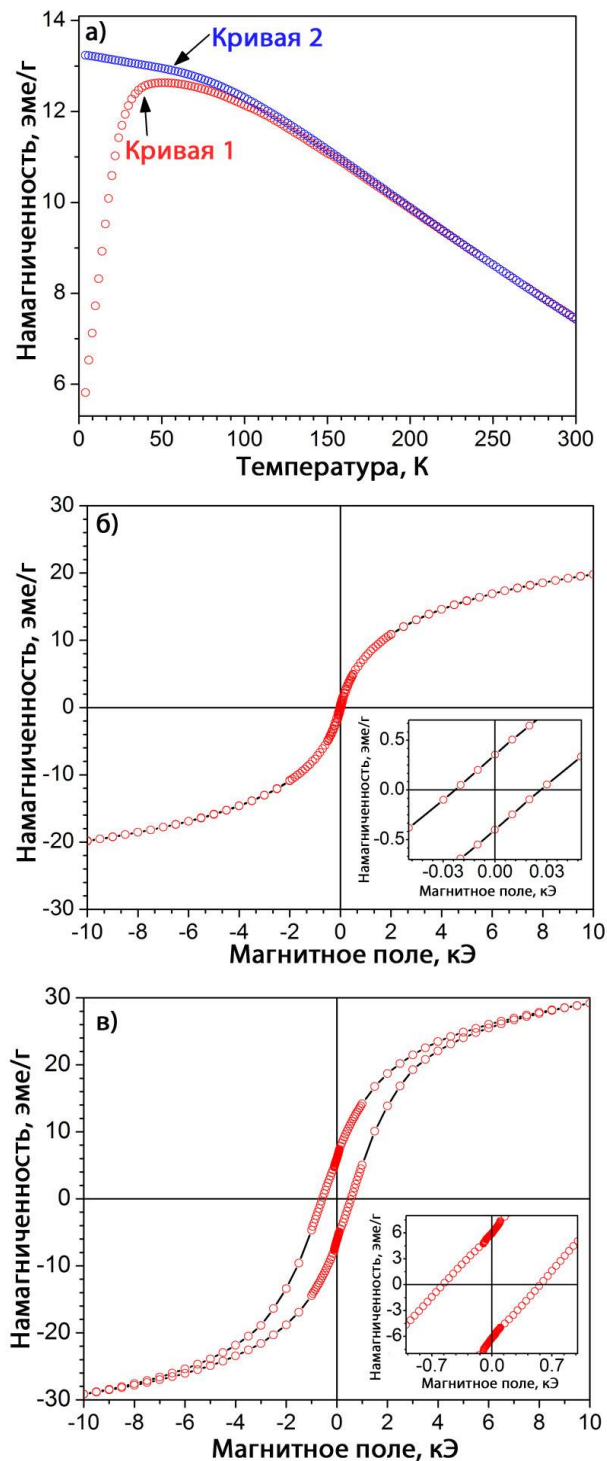


Рисунок 5.10 – Магнитные свойства наночастиц α - Fe_2O_3 : (а) Температурная зависимость намагниченности наночастиц, охлажденных при $H=0$ и $H=1$ кЭ; (б) зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля при T : (б) 300 К и (в) 5 К

Во-первых, наблюдается чрезвычайно малая петля гистерезиса с коэрцитивной силой ($\sim 0,02$ кЭ) и слабой остаточной намагниченностью ($\sim 0,3$ эме/г) характерные для суперпарамагнитного поведения. Во-вторых, установленная величина намагниченности, которая достигает 21 эме/г при 10 кЭ, заметно больше, чем намагниченность, достигаемая для более крупных частиц α -Fe₂O₃ (выше 10 нм), которая, как правило, не превышает 1 эме/г [109,209]. Кроме того, это значение также больше, чем наблюдаемое для более крупных наночастиц α -Fe₂O₃, полученных химическим осаждением с последующей термообработкой (рисунок 5.11). Достигнутая величина намагниченности в ультрадисперсных наночастицах гематита, по литературным данным, никогда ранее не наблюдалась. Данный факт, наряду с

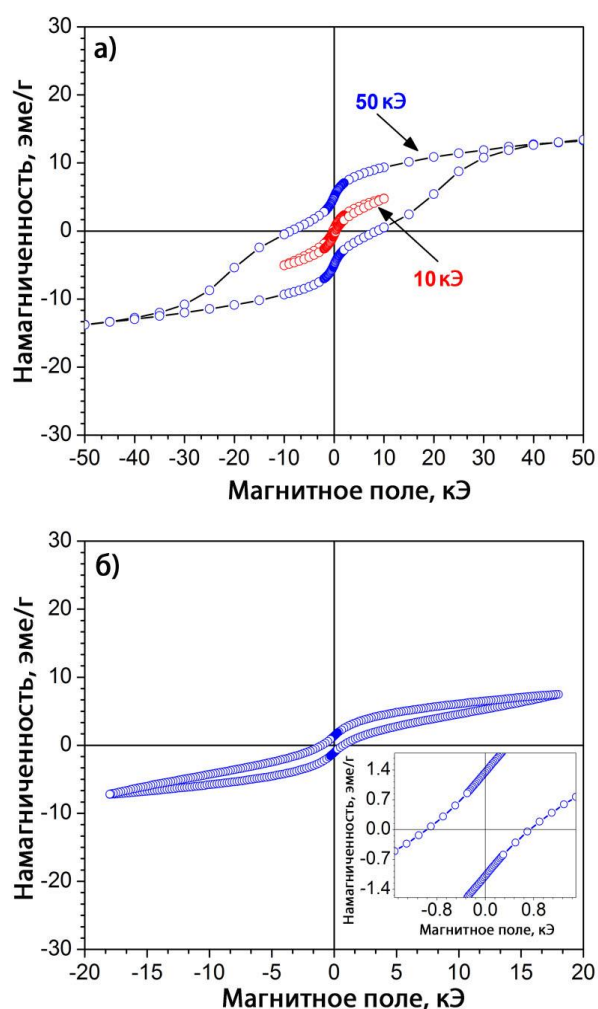


Рисунок 5.11 – Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля при 300 К наночастиц α – Fe₂O₃, полученных термообработкой в течение: (а) 2 ч и (б) 6 ч

суперпарамагнитным поведением наночастиц $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре дает хорошие перспективы для новых применений, в частности, где суперпарамагнитные свойства (близкая к нулю остаточная намагниченность и линейный отклик на внешнее магнитное поле) имеют преимущество над ферромагнитными [210].

В отличие от поведения наночастиц при температуре выше температуры блокировки (~ 70 К), при 5 К наблюдается петля гистерезиса с более значимой коэрцитивной силой ($\sim 0,65$ кЭ) и большой остаточной намагниченностью ~ 6 эме/г (рисунок 5.10 в), напоминающие слабоферромагнитное поведение вследствие «заморозки» спинов при температуре ниже температуры блокировки.

Высокую намагниченность ультрадисперсных наночастиц можно объяснить следующим образом. Магнитные свойства наночастиц $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, полученных СВС, можно рассмотреть, как составляющую двух компонентов. Одним из которых является антиферромагнитно упорядоченное ядро, характерное для объемного гематита, которое, как и в случае объемного гематита, не вносит значительный вклад в намагниченность. Вторым компонентом является оболочка нескомпенсированных поверхностных спинов, окружающих ядро, что ведет к ферромагнитному взаимодействию. Из-за очень малого размера частиц намагниченность оболочки непредсказуемо изменяется под влиянием тепловых колебаний, что проявляется высокими значениями намагниченности во внешнем магнитном поле. [211,212]. Способность поверхностных спинов реагировать на приложенное магнитное поле становится возможной, поскольку они не окружены антиферромагнитными соседями, таким образом, магнитные ограничения на их выравнивание очень слабые. Следует ожидать, что вклад таких спинов в общую намагниченность будет увеличиваться с уменьшением размера наночастиц, поскольку увеличивается отношение поверхности к объему. Подобное увеличение магнитного момента на единицу объема было рассмотрено во многих других системах [213,214]. Данные особенности также проявляются в виде кривых намагничивания. В случае ультрадисперсных частиц, полученных СВС, в которых нескомпенсированные поверхностные спины являются доминирующими, кривая намагничивания на рисунке 5.10 (б) обладает очень узкой

петлей гистерезиса со слабой остаточной намагниченностью. В отличие от этого, кривые намагничивания наночастиц, полученных термообработкой (где присутствуют одновременно и антиферромагнитная фаза α – Fe_2O_3 , и ферромагнитная $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), демонстрируют типичное двухфазное поведение (рисунок 5.11). Особенно стоит отметить то, что величина намагниченности, достигаемая для ультрадисперсных частиц гематита, полученных СВС, гораздо выше, чем для более крупных наночастиц, полученных термообработкой, несмотря на наличие в их составе ферромагнитной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рисунок 5.10 б).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые при помощи динамических методов исследования (ДРФА, ТГА-ДСК-МС), а также СЭМ и ПЭМ установлен механизм формирования металлических наночастиц в условиях самоподдерживающейся химической реакции горения геля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$. Показано, что ведущей стадией процесса взаимодействия компонентов является газофазная реакция между N_2O и NH_3 , взаимодействующих между собой с высоким экзотермическим эффектом, тепла которого становится достаточно для протекания самоподдерживающейся химической реакции. Формирование металла во время горения составов с избытком восстановителя ($\varphi \geq 1,25$) происходит по двум последовательным реакциям. При $T \sim 250^\circ\text{C}$ за счет разложения нитрата никеля формируются наночастицы NiO (0,8 – 5 нм), а затем при $T > 450^\circ\text{C}$ следует восстановление NiO избытком NH_3 до Ni .

2. Разработан метод получения дисперсного активного металла Ni на высокопористом носителе SiO_2 , основанный на пропитке реакционным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ инертного носителя и последующей самоподдерживающейся реакции горения геля в нанопористой среде. Показано, что высокодисперсные наночастицы Ni (5 нм), образовавшиеся в реакционном фронте в порах носителя, в дальнейшем окисляются кислородом воздуха в зоне догорания. Во время процесса горения под давлением инертного газа (Ar) выше атмосферного ($P \geq 0,5$ МПа) происходит пассивация поверхности ультратонких частиц Ni аморфным слоем NiO , что препятствует дальнейшему окислению Ni .

3. Проведены испытания катализатора из нанокристаллического порошка Ni на носителе SiO_2 в реакции разложения этанола с целью получения водорода. Показано, что полученный катализатор на основе Ni обладает высокой удельной поверхностью ($155 \text{ м}^2/\text{г}$), высокой активностью и стабильностью в реакции разложения этанола при низкой температуре (200°C) в течение >100 ч.

4. Разработан метод синтеза ультратонких порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером частиц $\sim 3,5$ нм, заключающийся в пропитке реакционным раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ высокопористой матрицы SiO_2 с заданной канальной структурой. Разработанный

способ, по сравнению с традиционными гидротермальными методами, позволяет сохранить матричные каналы и тем самым узкое распределение наночастиц по размеру (патент РФ № 2569535 от 27.11.2015 Бюл. №33 «Способ получения ультрадисперсных порошков различных оксидов с узким распределением частиц по размерам»).

5. Изучено поведение нанопорошков α -Fe₂O₃, полученных СВС в растворе Fe(NO₃)₃-H₅NC₂O₂, импрегнированном в высокодисперсный носитель SiO₂ с заданной канальной структурой и порошков Fe₂O₃, синтезированных химическим осаждением с последующей термообработкой в зависимости от напряженности магнитного поля и температурах 5 и 300 К. Обнаружено достижение аномально высокой намагниченности (21 эме/г) при напряженности магнитного поля 10 кЭ и T=300 К для СВС порошков α -Fe₂O₃, что не достигается для порошков, полученных гидротермальным синтезом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion Synthesis and Nanomaterials // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2008. Vol. 12. P. 44–50.
2. Schuyten S., Dinka P., Mukasyan A.S., Wolf E.E. A Novel Combustion Synthesis Preparation of CuO/ZnO/ZrO₂/Pd for Oxidative Hydrogen Production from Methanol // Catal. Lett. 2007. Vol. 121. P. 189–198.
3. Cross A., Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. Combustion Synthesis of a Nickel Supported Catalyst: Effect of Metal Distribution on the Activity during Ethanol Decomposition // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. P. 12004–12008.
4. Bødker F., Hansen M., Koch C., Lefmann K., Mørup S. Magnetic Properties of Hematite Nanoparticles // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 6826–6838.
5. Bødker F., Mørup S. Size Dependence of the Properties of Hematite Nanoparticles // Europhys. Lett. 2000. Vol. 52. P. 217–223.
6. Zboril R., Mashlan M., Petridis D. Iron (III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 969–982.
7. Bhowmik R.N., Saravanan A. Surface Magnetism, Morin Transition, and Magnetic Dynamics in Antiferromagnetic α -Fe₂O₃ (hematite) Nanograins // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 053916.
8. Mattos L.V., Jacobs G., Davis B.H., Noronha F.B. Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation // Chem. Rev. 2012 Vol. 112. P. 4094–4123.
9. Cao M., Liu T., Gao S., Sun G., Wu X., Hu C., Wang Z.L. Single-Crystal Dendritic Micro-Pines of Magnetic Alpha-Fe₂O₃: Large-Scale Synthesis, Formation Mechanism, and Properties // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2005. Vol. 44. P. 4197–4201.
10. Cao H., Wang G., Zhang L., Liang Y., Zhang S., Zhang X. Shape and Magnetic Properties of Single-Crystalline Hematite (Alpha-Fe₂O₃) Nanocrystals // Chem. Phys. Chem. 2006. Vol. 7. P. 1897–1901.

11. Li L., Yu Y., Meng F., Tan Y., Hamers R., Jin S. Facile Solution Synthesis of α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Nanowires and Their Conversion to α - Fe_2O_3 Nanowires for Photoelectrochemical Application // Nano Lett. 2012. Vol. 12. P. 724–731.
12. Muruganandham M., Amutha R., Sathish M., Singh T.S., Suri R.P.S., Sillanp M. Facile Fabrication of Hierarchical α - Fe_2O_3 : Self-Assembly and Its Magnetic and Electrochemical Properties // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 18164–18173.
13. Chang F., Kuo M., Tsay M., Hsieh M. Hydrogenation of CO_2 over Nickel Catalysts on Rice Husk Ash-Alumina Prepared by Incipient Wetness Impregnation // Appl. Catal. A. 2003. Vol. 247. P. 309–320.
14. Wang S., Lu G.Q.M. CO_2 Reforming of Methane on Ni Catalysts: Effects of the Support Phase and Preparation Technique // Appl. Catal. B. 1998. Vol. 16. P. 269–277.
15. Li G., Hu L., Hill J.M. Comparison of Reducibility and Stability of Alumina-Supported Ni Catalysts prepared by Impregnation and Co-Precipitation // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 301. P. 16–24.
16. Xu S., Wang X. Highly Active and Coking Resistant Ni/ CeO_2 - ZrO_2 Catalyst for Partial Oxidation of Methane // Fuel. 2005. Vol. 84. P. 563–567.
17. Kruissink E.C., van Reijen L.L., Ross R.H. Coprecipitated Nickel-Alumina Catalysts for Methanation at High Temperature. Part 1. Chemical Composition and Structure of the Precipitates // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1981. Vol. 77. P. 649–663.
18. Natesakhawat S., Oktar O., Ozkan U.S. Effect of Lanthanide Promotion on Catalytic Performance of Sol-Gel Ni/ Al_2O_3 Catalysts in Steam Reforming of Propane // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. Vol. 241. P. 133–146.
19. Ueckert T., Lamber R., Jaeger N.I., Schubert U. Strong Metal Support Interactions in a Ni/ SiO_2 Catalyst Prepared via Sol-Gel Synthesis // Appl. Catal., A. 1997. Vol. 155. P. 75–85.
20. Alejandre A., Medina F., Rodriguez X., Salagre P., Cesteros Y., Sueiras J.E. Cu/Ni/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Wet air

- Oxidation of Phenol Aqueous Solutions // Appl. Catal., B. 2001. Vol. 30. P. 195–207.
21. van der Lee M.K., van Dillen A.J., Bitter J.H., de Jong K.P. Deposition Precipitation for the Preparation of Carbon Nanofiber Supported Nickel Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 13573–13582.
 22. Boudjahem A.G., Monteverdi S., Mercy M., Bettahar M.M. Study of Nickel Catalysts Supported on Silica of Low Surface Area and Prepared by Reduction of Nickel Acetate in Aqueous Hydrazine // J. Catal. 2004. Vol. 221. P. 325–334.
 23. Li B., Watanabe R., Maruyama K., Kunimori K., Tomishige K. Thermographical observation of Catalyst Bed Temperature in Oxidative Steam Reforming of Methane over Ni Supported on α -Alumina Granules: Effect of Ni Precursors // Catal. Today. 2005. Vol. 104. P. 7–17.
 24. Xu J.S., Zhu Y.J. α -Fe₂O₃ Hierarchically Hollow Microspheres Self-Assembled with Nanosheets: Surfactant-Free Solvothermal Synthesis, Magnetic and Photocatalytic Properties // CrystEngComm. 2011. Vol. 13. P. 5162–5169.
 25. Bao. Z., Sun Z., Li Z., Tian L., Ngai T., Wang J. Plasmonic Gold-Superparamagnetic Hematite Heterostructures // Langmuir. 2011. Vol. 27. P. 5071–5075.
 26. Cha H.G., Kim S.J., Lee K.J., Jung M.H., Kang Y.S. Single-Crystalline Porous Hematite Nanorods: Photocatalytic and Magnetic Properties // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 19129–19135.
 27. Chen H., Sulejmanovic D., Moore T., Colvin D.C., Qi B., Mefford O.T., Gore J. C., Alexis F., Hwu S.J., Anker J.N. Iron-Loaded Magnetic Nanocapsules for pH-Triggered Drug Release and MRI Imaging // Chem. Mater. 2014. Vol. 26. P. 2105–2112.
 28. Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G., Bates J.L., Thomas L.E., Exarhos G.J. Glycine – Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders // Mater. Lett. 1990. Vol. 10. P. 6–12.

29. Ye T., Guiwen Z., Weiping Z., Shangda X. Combustion Synthesis and Photoluminescence of Nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ Phosphors // Mater. Res. Bull. 1997. Vol. 32. P. 501–506.
30. Mokkelbost T., Kaus I., Grande T., Einarsrud M. Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO_2 -Based Powders // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 5489–5494.
31. Deshpande K., Mukasyan A., Varma A. Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 4896–4904.
32. Murugan B., Ramaswamy A. Nature of Manganese Species in $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ Solid Solutions Synthesized by the Solution Combustion Route // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 3983–3993.
33. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials // Proc. Combust. Inst. 2007. Vol. 31. P. 1789–1795.
34. Rajeshwar K., de Tacconi N.R. Solution Combustion Synthesis of Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion and Environmental Remediation // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. P. 1984–1998.
35. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion Synthesis: An Update // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2002. Vol. 6. P. 507–512.
36. Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P., Lafarga D., Varma A. Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties // Sep. Purif. Technol. 2001. Vol. 25. P. 117–126.
37. Dinka P., Mukasyan A.S. Perovskite Catalysts for the Autoreforming of Sulfur Containing Fuels // J. Power Sources. 2007. Vol. 167. P. 472–481.
38. Morales W., Cason M., Aina O., de Tacconi N.R., Rajeshwar K. Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline WO_3 // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 6318–6319.
39. Ekambaram S., Patil K.C., Maaza M. Synthesis of Lamp Phosphors: Facile Combustion Approach // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 393. P. 81–92.

40. Merzhanov A.G. The Chemistry of Self-propagating High temperature Synthesis // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 1779–1786.
41. Kim M.G., Kanatzidis M.G., Facchetti A., Marks T.J. Low temperature Fabrication of High-performance Metal Oxide Thin-film Electronics via Combustion Processing // Nat. Mater. 2011. Vol. 10. P. 382–388.
42. Patil K.C., Hegde M.S., Tanu R., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications. Singapore: World Scientific. 2008.
43. Merzhanov A.G., Mukasyan A.S. Combustion of solid flame. Moscow: Torus Press. 2007. P. 336.
44. Mukasyan A.S., Martirosyan K. Combustion of heterogeneous systems: fundamentals and applications for material synthesis. Kerala, India: Transworld Research Network. 2007. P. 234.
45. Borisov A.A., De Luca L., Merzhanov A.G. Self-propagating high temperature synthesis of materials. New York: Taylor and Francis. 2002. P. 337.
46. Segadaes A.M. Oxide powder synthesis by the combustion route // Eur Ceram. News Lett. 2006. Vol. 9. P. 1–5.
47. Varma A., Diakov V., Shafirovich E. Heterogeneous combustion: recent developments and new opportunities for chemical engineers // AIChE J. 2005. Vol. 51. P. 2876–84.
48. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Sytchev A.E. SHS of nano-powders. In: Baumard J.F. Lessons in nanotechnology from traditional materials to advanced ceramics. Dijon, France: Techna Group Srl. 2005. P. 1–27.
49. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Discrete reaction waves: gasless combustion of solid powder mixtures // Prog. Energ. Comb. Sci. 2008. Vol. 34. P. 377–416.
50. Filimonov I.A., Kidin N.I. High-temperature combustion synthesis: generation of electromagnetic radiation and the effect of external electromagnetic fields // Comb. Explos. Shock Waves. 2005. Vol. 41. P. 639–656.
51. Stobierski L., Wegrzyn Z., Lis J., Buck M. SHS synthesis of nanocomposite AlN–SiC powders // Int. J. Self-Prop High-Temp Synth. 2001. Vol. 10. P. 217–227.

52. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research // *Int. J. Self-Prop High-Temp Synth.* 2001. Vol.10. P. 109–132.
53. Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Vershinnikov V.I., Khurtina G.G., Sachkova N.V. Preparation of ultra fine boron nitride powders by self-propagating high temperature synthesis // *Inorg Mater.* Vol. 2003. P. 588–593.
54. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. SHS for a large-scale synthesis method of transition metal nanopowders // *Int. J. Self-Prop High-Temp Synth.* 2003. Vol. 12. P. 149–158.
55. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. The synthesis of nanostructured molybdenum under self-propagating high-temperature synthesis mode // *Mater Chem Phys.* 2005. Vol. 89. P. 283–288.
56. Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W. A study of tungsten nanopowder formation by self-propagating high-temperature synthesis // *Combust Flame.* 2005. Vol. 142. P. 241–248.
57. Nersisyan H.H., Won H.I., Won C.W., Lee J.H. Study of the combustion synthesis process of nanostructured WC and WC-Co // *Mater Chem Phys.* 2005. Vol. 94. P. 153–158.
58. Martirosyan K.S., Luss D. Carbon combustion synthesis of oxides: process demonstration and features // *AIChE J.* 2005. Vol. 51. P. 2801–2810.
59. Martirosyan K.S., Luss D. Carbon combustion synthesis of oxides. US2006/0097419 A1 2006.
60. Nagaveni K.; Sivalingam G.; Hegde M., Madras G. Solar Photocatalytic Degradation of Dyes: High Activity of Combustion Synthesized Nano TiO₂ // *Appl. Catal. B.* 2004. Vol. 48. P. 83–93.
61. Han Y.; Li S.; Wang X.; Chen X. Synthesis and Sintering of Nanocrystalline Hydroxyapatite Powders by Citric Acid Sol–Gel Combustion Method // *Mater. Res. Bull.* 2004. Vol. 39. P. 25–32.
62. Tas A.C. Combustion Synthesis of Calcium Phosphate Bioceramic Powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. P. 2389–2394.

63. Muenchausen R.E., McKigney E.A., Jacobsohn L.G., Blair M.W., Bennett B.L., Cooke D.W. Science and application of oxyorthosilicate nanophosphors // IEEE Trans Nucle Sci. 2008. Vol. 55. P. 1532–1535.
64. Song H., Chen D. Combustion synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor // Lumin. 2007. Vol. 22. P. 554–558.
65. Qiu Z., Zhou Y., Lü M., Zhang A., Ma Q. Combustion synthesis of threedimensional reticular -structured luminescence $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ nanocrystals // Solid State Sci. 2008. Vol. 10. P. 629–633.
66. Ekambaram S. Solution combustion synthesis and luminescent properties of perovskite red phosphors with higher CRI and greater lumen output // J Alloys Comprou 2005. Vol. 390. P.7–9.
67. Jin Y., Qin W.P., Zhang J.S., Wang Y., Cao C.Y. Synthesis of $\text{Gd}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ nanospheres via a facile combustion method and optical properties // J Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 724–729.
68. Lou X.M., Chen D.H. Synthesis of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders via a combustion process and its optical properties // Mater Lett. 2008. Vol. 62. P. 1681–1684.
69. Qiu Z., Zhou Y., Lu M., Zhang A., Ma Q. Combustion synthesis of long-persistent luminescent $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$, $\text{R} = \text{Dy}, \text{Nd}$ and La) nanoparticles and luminescence mechanism research // Acta Mater. 2007. Vol. 55. P. 2615–2620.
70. Krsmanovi'c R., Morozov V.A., Lebedev O.I., Polizzi S., Speghini A., Bettinelli M. Structural and luminescence investigation on gadolinium gallium garnet nanocrystalline powders prepared by solution combustion synthesis // Nanotech. 2007. Vol. 18. P. 1–9.
71. Xu L., Wei B., Zhang Z., Lü Z., Gao H., Zhang Y. Synthesis and luminescence of europium doped yttria nanophosphors via a sucrose-templated combustion method // Nanotech. 2006. Vol. 17. P. 4327–4331.
72. Liu B., Zhang Y., Zhang L. Characteristics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathode for solid oxide fuel cell // J Power Sour. 2008. Vol. 175. P. 189–195.

73. Mohebbi H., Ebadzadeh T., Hesari F.A. Synthesis of nano-crystalline (Ni/NiO)-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis method: the influence of pH of precursor solution // *J Power Sour.* 2008. Vol. 178. P. 64–68.
74. Lan A., Mukasyan A.S. Perovskite-based catalysts for direct methanol fuel // *J Phys Chem C.* 2007. Vol. 111. P. 9573–9582.
75. Agrafiotis C., Roeb M., Konstandopoulos A.G., Nalbandian L., Zaspalis V.T., Sattler C. Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors // *Solar Energy.* 2005. Vol. 79. P. 409–421.
76. Jayalakshmi M., Palaniappan M., Balasubramanian K. Single step solution combustion synthesis of ZnO/carbon composite and its electrochemical characterization for supercapacitor application // *Int J Electrochem Sci.* 2008. Vol. 3. P. 96–103.
77. Wen Y.X., Xiao H., Gan Y.L., Su H.F., Wang F. Self-propagating high temperature synthesis of LiCoO₂ as cathode material for lithium ion batteries // *J Inorg Mater.* 2008. Vol. 23. P. 286–290.
78. Wang C.M., Chung S.L. Dye-sensitized solar cell using a TiO₂ nanocrystalline film electrode prepared by solution combustion synthesis. In: Technical proceedings of the nanotechnology conference and trade show. Vol. 4. 2007. P. 1361-1365.
79. Dinka P., Mukasyan A.S. In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis // *J Phys Chem B.* 2005. Vol. 109. P. 21627–21633.
80. Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. N₂O decomposition over perovskite catalysts // *Ind Eng Chem Res.* 2007. Vol. 46. P. 4226–4231.
81. Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M., Schmal M. Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation // *J Power Sour.* 2008. Vol. 179. P. 329–334.
82. Roy S., Hegde M.S. Pd ion substituted CeO₂: a superior de-NO_x catalyst to Pt or Rh metal ion doped ceria // *Catal Commun.* 2008. Vol. 9. P. 811–815.
83. Chen Y.Z., Zhou W., Shao Z.P., Xu N.P. Nickel catalyst prepared via glycine nitrate process for partial oxidation of methane to syngas // *Catal Commun.* 2008. Vol. 9. P. 1418–1425.

84. Naik M.A., Mishra B.G., Dubey A. Combustion synthesized $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ nanocomposites as catalyst for the solvent-free synthesis of coumarins // *Collo Surf A Physicochem Eng.* 2008. Vol. 317. P. 234–238.
85. Aarthi T., Madras G. Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano- TiO_2 // *Catal Commun.* 2008. Vol. 9. P. 630–634.
86. Nagappa B., Chandrappa G.T. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation // *Micropor Mesopor Mater.* 2007. Vol. 106. P. 212–218.
87. Aruna S.T., Bindu C.N., Ezhil Selvi V., William Grips V.K., Rajam K.S. Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings // *Surf Coat Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6871–6880.
88. Aruna S.T., William Grips V.K., Ezhil Selvi V., Rajam K.S. Synthesis and properties of electrodeposited nickel/yttria doped ceria nanocomposite coatings // *J Appl Electrochem.* 2007. Vol. 37. P. 991–1000.
89. Aruna S.T., William Grips V.K., Rajam K.S. Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance // *J Alloys Comp.* 2009. Vol. 468. P. 546–552.
90. Pine T., Lu X., Daniel R., Mumm G., Samuelsen S., Brouwer J. Emission of pollutants from glycine–nitrate combustion synthesis processes // *J Am Ceram Soc.* 2007. Vol. 90. P. 3735–3740.
91. Ianos R., Lazau I., Pacurariu C., Barvinschi P. Peculiarities of $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ formation by using low-temperature combustion synthesis // *Eur J Inorg Chem.* 2008. Vol. 6. P. 925–930.
92. Edriss M., Norouzbeigi R. Synthesis and characterization of alumina nanopowders by combustion of nitrate-amino acid gels // *Mater Sci Pol.* 2007. Vol. 25. P. 1029–1040.
93. Ma J., Jiang C., Zhou X., Meng G., Liu X. A facile combustion synthesis of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders by in situ assembly of polymer // *J Alloys Comp.* 2008. Vol. 455. P. 364–368.

94. Vivekanandhan S., Venkateswarulu M., Satyanarayana N. Ammonium carboxylates assisted combustion process for the synthesis of nanocrystalline LiCoO_2 powders // Mater Chem Phys. 2008. Vol. 109. P. 241–248.
95. Aruna S.T., Rajam K.S. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al_2O_3 – ZrO_2 nanocomposite // Mater Res Bull. 2004. Vol. 39. P. 157–167.
96. Sasikumar S., Vijayaraghavan R. Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels—a comparative study // Ceram Int. 2008. Vol. 34. P. 1373–1379.
97. Devi P.S., Banerjee S. Search for new oxide-ion conducting materials in the ceria family of oxides // Ionics. 2008. Vol. 14. P. 73–78.
98. Ianos R., Lazau I., Pacurariu C., Barvinschi P. Application of new organic fuels in the direct MgAl_2O_4 combustion synthesis // Eur J Inorg Chem. 2008. Vol. 6. P. 931–938.
99. Mukasyan A.S., Dinka P. Apparatus and methods for combustion synthesis of nano-powders. WO2007019332-A1. 2006.
100. Burkes D.E., Moore J.J., Ayers R.A. Method for producing calcium phosphate powders using an auto-ignition combustion synthesis reaction. US2008/0112874 A1. 2007.
101. Badini C., Fino P., Pavese M., Biamino S., Saracco G. Deposition of catalyst oxide, e.g. cerium oxide, on porous support of catalytic device, e.g. catalytic trap for diesel soot, the oxide being synthesized in situ by combustion process. WO200608488999-A1.
102. Avgouropoulos G., Ioannides T., Papadopoulou C., Batista J., Hocevar S., Matralis H. K. A Comparative Study of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and CuO-CeO_2 Catalysts for the Selective Oxidation of Carbon Monoxide in Excess Hydrogen // Catal. Today. 2002. Vol. 75. P. 157–167.
103. Zheng Y., Cheng Y., Wang Y., Bao F., Zhou L., Wei X., Zhang Y., Zheng Q. Quasicubic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles with Excellent Catalytic Performance // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 3093–3097.

104. Pailhé N., Wattiaux A., Gaudon M., Demourgues A. Impact of Structural Features on Pigment Properties of α -Fe₂O₃ Haematite // J. Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 2697–2704.
105. Bondioli F., Ferrari A., Leonelli C., Manfredini T. Synthesis of Fe₂O₃/silica red Inorganic Inclusion Pigments for Ceramic Applications // Mater. Res. Bull. 1998. Vol. 33. P. 723–729.
106. Chen J., Xu L., Li W., Gou X. α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 582–586.
107. Han J.S., Bredow T., Davey D.E., Yu A.B., Mulcahy D.E. The Effect of Al Addition on the Gas Sensing Properties of Fe₂O₃-Based Sensors // Sensors Actuators B. 2001. Vol. 75. P. 18–23.
108. Mitra S., Das S., Mandal K., Chaudhuri S. Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanocrystal in Its Different Morphological Attributes: Growth Mechanism, Optical and Magnetic Properties // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 1-9.
109. Lian J., Duan X., Ma J., Peng P., Kim T., Zheng W. Hematite (α -Fe₂O₃) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties // ACS Nano. 2009. Vol. 3. P. 3749–3761.
110. Fan H.M., You G.J., Li Y., Zheng Z., Tan H.R., Shen Z.X., Tang S.H., Feng Y.P. Shape-Controlled Synthesis of Single-Crystalline Fe₂O₃ Hollow Nanocrystals and Their Tunable Optical Properties // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. P. 9928–9935.
111. Zeng S., Tang K., Li T., Liang Z., Wang D., Wang Y., Zhou W. Hematite Hollow Spindles and Microspheres: Selective Synthesis, Growth Mechanisms, and Application in Lithium Ion Battery and Water Treatment // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 10217–10225.
112. Zhong L.S., Hu J.S., Liang H.P., Cao A.M., Song W.G., Wan L.J. Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 2426–2431.
113. Bødker F., Hansen M., Koch C., Lefmann K., Mørup S. Magnetic Properties of Hematite Nanoparticles // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 6826–6838.

114. Bødker, F., Mørup S. Size Dependence of the Properties of Hematite Nanoparticles // *Europhys. Lett.* 2000. Vol. 52. P. 217–223.
115. Zboril R., Mashlan M., Petridis D. Iron (III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 969–982.
116. Bhowmik R.N., Saravanan A. Surface Magnetism, Morin Transition, and Magnetic Dynamics in Antiferromagnetic α -Fe₂O₃ (hematite) Nanograins // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 1-10.
117. Cao M., Liu T., Gao S., Sun G., Wu X., Hu C., Wang Z.L. Single-Crystal Dendritic Micro-Pines of Magnetic Alpha-Fe₂O₃: Large-Scale Synthesis, Formation Mechanism, and Properties // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2005. Vol. 44. P. 4197–4201.
118. Cao H., Wang G., Zhang L., Liang Y., Zhang S., Zhang X. Shape and Magnetic Properties of Single-Crystalline Hematite (Alpha-Fe₂O₃) Nanocrystals. *ChemPhysChem*. 2006. Vol. 7. P. 1897–1901.
119. Li L., Yu Y., Meng F., Tan Y., Hamers R., Jin S. Facile Solution Synthesis of α -FeF₃·3H₂O Nanowires and Their Conversion to α -Fe₂O₃ Nanowires for Photoelectrochemical Application // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 724–731.
120. Muruganandham M., Amutha R., Sathish M., Singh T.S., Suri R.P.S., Sillanp M. Facile Fabrication of Hierarchical α -Fe₂O₃: Self-Assembly and Its Magnetic and Electrochemical Properties // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 18164–18173.
121. Xu J.S., Zhu Y.J. α -Fe₂O₃ Hierarchically Hollow Microspheres Self-Assembled with Nanosheets: Surfactant-Free Solvothermal Synthesis, Magnetic and Photocatalytic Properties // *CrystEngComm*. 2011. Vol. 13. P. 5162–5169.
122. Bao Z., Sun Z., Li Z., Tian L., Ngai T., Wang J. Plasmonic Gold-Superparamagnetic Hematite Heterostructures. *Langmuir*. 2011. Vol. 27. P. 5071–5075.
123. Cha H.G., Kim S.J., Lee K.J., Jung M.H., Kang Y.S. Single-Crystalline Porous Hematite Nanorods: Photocatalytic and Magnetic Properties // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 19129–19135.

124. Chen H., Sulejmanovic D., Moore T., Colvin D.C., Qi B., Mefford O.T., Gore J.C., Alexis F., Hwu S.J., Anker J.N. Iron-Loaded Magnetic Nanocapsules for pH-Triggered Drug Release and MRI Imaging // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 2105–2112.
125. Bang J.H., Suslick K.S. Sonochemical Synthesis of Nanosized Hollow Hematite // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 2242–2243.
126. Jagadeesan D., Mansoori U., Mandal P., Sundaresan A., Eswaramoorthy M. Hollow Spheres to Nanocups: Tuning the Morphology and Magnetic Properties of Single-Crystalline α -Fe₂O₃ Nanostructures // *Angew. Chem.* 2008. Vol. 120. P. 7799–7802.
127. Sun Z., Yuan H., Liu Z., Han B., Zhang X. A Highly Efficient Chemical Sensor Material for H₂S: α -Fe₂O₃ Nanotubes Fabricated Using Carbon Nanotube Templates // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 2993–2997.
128. Chen J., Xu L., Li W., Gou X. α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 582–586.
129. Zhou H., Wong S. A Facile and Mild Synthesis of 1-D ZnO, CuO, and α -Fe₂O₃ Nanostructures and Nanostructured Arrays // *ACS Nano*. 2008. Vol. 2. P. 944–958.
130. Shen X.P., Liu H.J., Pan L., Chen K.M., Hong J.M., Xu Z. An Efficient Template Pathway to Synthesis of Ordered Metal Oxide Nanotube Arrays Using Metal Acetylacetonates as Single-Source Molecular Precursors // *Chem. Lett.* 2004. Vol. 33. P. 1128–1129.
131. Xu X., Cao R., Jeong S., Cho J. Spindle-like Mesoporous α -Fe₂O₃ Anode Material Prepared from MOF Template for High-Rate Lithium Batteries // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 4988–4991.
132. Qu X., Kobayashi N., Komatsu T. Solid Nanotubes Comprising α -Fe₂O₃ Nanoparticles Prepared from Ferritin Protein // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 1732–1738.
133. Sun B., Horvat J., Kim H.S., Kim W., Ahn J., Wang G. Synthesis of Mesoporous α -Fe₂O₃ Nanostructures for Highly Sensitive Gas Sensors and High Capacity

- Anode Materials in Lithium Ion Batteries // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 18753–18761.
134. Jiao F., Harrison A., Jumas J.C., Chadwick A.V. Kockelmann W., Bruce P.G. Ordered Mesoporous Fe_2O_3 with Crystalline Walls // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 128. P. 5468–5474.
135. Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Varma A. Thermal explosion modes in gasless heterogeneous systems // Mater. Synth. Proc. 2002. Vol. 10. P. 29–34.
136. Thiers L., Mukasyan A.S., Varma A. Thermal explosion in Ni-Al system: influence of reaction medium microstructure // Combust. Flame. 2002. Vol. 131. P. 198–209.
137. Varma A., Mukasyan A.S., Deshpande K., Pranda P., Erii P. Combustion Synthesis of Nanoscale Oxide Powders: Mechanism, Characterization and Properties // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. Vol. 800. P. 113–124.
138. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Appl Catal. A. 1997. Vol. 161. P. 59-78.
139. Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T., Kubo Y., Osaki T., Mori T. Suppression of carbon deposition in the CO_2 -reforming of CH_4 by adding basic metal oxides to a Ni/ Al_2O_3 catalyst // Appl Catal. A. 1996. Vol. 144. P. 111-120.
140. Zhai X., Cheng Y., Zhang Z., Jin Y., Cheng Y. Steam reforming of methane over Ni catalyst in micro-channel reactor // Int J Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 7105-7113.
141. Liguras D.K., Kondarides D.I., Verykios X.E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts // Appl Catal , B. 2003. Vol. 43. P. 345-354.
142. Fierro V., Akdim O., Mirodatos C. On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts // Green Chem. 2003. Vol. 5. P. 20-24.
143. Li S., Li M., Zhang C., Wang S., Ma X., Gong J. Steam reforming of ethanol over Ni/ ZrO_2 catalysts: effect of support on product distribution // Int J Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 2940-2949.

144. Kim J., Suh D.J., Park T., Kim K. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts // Appl Catal A. 2000. Vol. 197. P. 191-200.
145. Aupretre F., Descorme C., Duprez D., Casanave D., Uzio D. Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts // J Catal. 2005. Vol. 233. P. 464-477.
146. Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E. Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications // Chem Commun. 2001. Vol. 9. P. 851-852.
147. Devi P.S., Banerjee S. Search for new oxide-ion conducting materials in the ceria family of oxides // Ionics. 2008. Vol. 14. P. 73–78.
148. Lindo M., Vizcaino A.J., Calles J.A., Carrero A. Ethanol steam reforming on Ni/Al-SBA-15 catalysts: effect of the aluminum content // Int J Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 5895-5901.
149. Song H., Ozkan U.S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: role of oxygen mobility // J Catal. 2009. Vol. 261. P. 66-74.
150. Yang Y., Ma J., Wu F. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst // Int J Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31. P. 877-882.
151. Haga F., Nakajima T., Miya H., Mishima S. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol // Catal Lett. 1997. Vol. 48. P. 223-227.
152. Fajardo H.V., Longo E., Mezalira D.Z., Nuernberg G.B., Almerindo G.I., Collasiol A., Probst L.F.D., Garcia I.T.S., Carreno N.L.V. Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production // Environ Chem Lett. 2010. Vol. 8. P. 79-85.
153. Tao F. Design of an in-house ambient pressure AP-XPS using a bench-top X-ray source and the surface chemistry of ceria under reaction conditions // Chem Commun. 2012. Vol. 48. P. 3812-3814.

154. Zhang F., Wang P., Koberstein J., Khalid S., Chan S. Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy // *Surf Sci.* 2004. Vol. 563. P. 74-82.
155. Zheng F., Alayoglu S., Guo J., Pushkarev V., Li Y., Glans P., Chen J., Somorjai G. In-situ X-ray absorption study of evolution of oxidation states and structure of cobalt in Co and CoPt bimetallic nanoparticles (4 nm) under reducing (H₂) and oxidizing (O₂) environments // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 847-853.
156. Thune P., Moodley P., Scheijen F., Fredriksson H., Lancee R., Kropf J., Miller J., Niemantsverdriet J.W. The effect of water on the stability of iron oxide and iron carbide nanoparticles in hydrogen and syngas followed by in situ X-ray absorption spectroscopy // *J Phys Chem C.* 2012. Vol. 116. P. 7367-7373.
157. Mudiyansele K., Senanayake S.D., Feria L., Kundu S., Baber A.E., Graciani J., Vidal A.B., Agnoli S., Evans J., Chang R., Axnanda S., Liu Z., Sanz J.F., Liu P., Rodriguez J.A., Stacchiola D.J. Importance of the metal-oxide interface in catalysis: in situ studies of the water-gas shift reaction by ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy // *Angew Chem Int Ed.* 2013. Vol. 52. P. 51001-5105.
158. Gorlin Y., Lassalle-Kaiser B., Benck J.D., Gul S., Webb S.M., Yachandra V.K., Yano J., Jaramillo T.F. In situ X-ray absorption spectroscopy investigation of a bifunctional manganese oxide catalyst with high activity for electrochemical water oxidation and oxygen reduction // *J Am Chem Soc.* 2013. Vol. 135. P. 8525-8534.
159. Kumar A., Miller J.T., Mukasyan A.S., Wolf E.E. In situ XAS and FTIR studies of a multicomponent Ni/Fe/Cu catalyst for hydrogen production from ethanol // *Appl Catal. A.* 2013. Vol. 467. P. 593-603.
160. Jiang P., Porsgaard S., Borondics F., Kober M., Caballero A., Bluhm H., Besenbacher F., Salmeron M. Room-temperature reaction of oxygen with gold: an in situ ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy investigation // *J Am Chem Soc.* 2010. Vol. 132. P. 2858-2859.
161. DeCaluwe S.C., Grass M.E., Zhang C., Gabaly F.E., Bluhm H., Liu Z., Jackson G.S., McDaniel A.H., McCarty K.F., Farrow R.L., Linne M.A., Hussain Z., Eichhorn B.W. In situ characterization of ceria oxidation states in high-temperature

- electrochemical cells with ambient pressure XPS // *J Phys Chem C*. 2010. Vol. 114. P. 19853-19861.
162. Zhu Z., Tao F., Zheng F., Chang R., Li Y., Heinke L., Liu Z., Salmeron M., Somorjai G.A. Formation of nanometer-sized surface platinum oxide clusters on a stepped Pt (557) single crystal surface induced by oxygen: a high pressure STM and ambient-pressure XPS study // *Nano Lett*. 2012. Vol. 12. P. 1491-1497.
 163. Akiyama M., Oki Y., Nagai M. Steam reforming of ethanol over carburized alkali-doped nickel on zirconia and various supports for hydrogen production // *Catal Today*. 2012. Vol. 181. P. 4-13.
 164. Padilla R., Benito M., Rodriguez L., Serrano A., Munoz G., Daza L. Nickel and cobalt as active phase on supported zirconia catalysts for bio-ethanol reforming: influence of the reaction mechanism on catalysts performance // *Int J Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 8921-8928.
 165. Vizcaino A.J., Lindo M., Carrero A., Calles J.A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation // *Int J Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 1985-1992.
 166. Zhang B., Tang X., Li Y., Cai W., Xu Y., Shen W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts // *Catal Commun*. 2006. Vol. 7. P. 367-372.
 167. Song H., Ozkan U.S. Changing the oxygen mobility in Co/ceria catalysts by Ca incorporation: implications for ethanol steam reforming // *J Phys Chem A*. 2010. Vol. 114. P. 3796-3801.
 168. Pompeo F., Nichio N.N., Gonzalez M.G., Montes M. Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming // *Catal Today*. 2005. Vol. 107-108. P. 856-862.
 169. Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Donato S., Bonura G., Cavallaro S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts // *Int J Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 31. P. 2193-2199.

170. Laosiripojana N., Assabumrungrat S., Charojrochkul S. Steam reforming of ethanol with cofed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support // *Appl Catal A*. 2007. Vol. 327. P. 180-188.
171. Laosiripojana N., Sutthisripok W., Assabumrungrat S. Reactivity of high surface area CeO₂ synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam // *Chem Eng J*. 2007. Vol. 127. P. 31-38.
172. Wu C., Williams P.T. Hydrogen production from steam reforming of ethanol with nano-Ni/SiO₂ catalysts prepared at different Ni to citric acid ratios using a sol-gel method // *Appl Catal B*. 2011. Vol. 102. P. 251-259.
173. Li P., Aranishi K., Xu Q. ZIF-8 immobilized nickel nanoparticles: highly effective catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane // *Chem Commun*. 2012. Vol. 48. P. 3173-3175.
174. Tomiyama S., Takahashi R., Sato S., Sodesawa T., Yoshida S. Preparation of Ni/SiO₂ catalyst with thermal stability for CO₂-reforming of CH₄ // *Appl Catal A*. 2003. Vol. 241. P. 349-361.
175. Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceriasupported Pt, Pd, and Rh: implications for oxygen-storage properties // *Appl Catal B*. 1998. Vol. 15. P. 107-114.
176. Gorte R.J. Ceria in catalysis: from automotive applications to the water-gas shift reaction // *AIChE J*. 2010. Vol. 56. P. 1126-1135.
177. Hilaire S., Wang X., Luo T., Gorte R.J., Wagner J. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts // *Appl Catal A*. 2001. Vol. 215. P. 271-278.
178. Xu J., Yeung C.M.Y., Ni J., Meunier F., Acerbi N., Fowles M., Tsang S.C. Methane steam reforming for hydrogen production using low water-ratios without carbon formation over ceria coated Ni catalysts // *Appl Catal A*. 2008. Vol. 345. P. 119-127.
179. Rodriguez N.M. A review of catalytically grown carbon nanofibers // *J Mater Res*. 1993. Vol. 8. P. 3233-3250.

180. Llorca J., Homs N., Sales J., Ramirez de la Piscina P. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming // *J Catal.* 2002. Vol. 209. P. 306–317.
181. Zhang X., Wang T., Ma L., Zhang Q., Jiang T. Hydrotreatment of Bio-Oil over Ni-Based Catalyst // *Bioresour. Technol.* 2013. Vol. 127. P. 306–311.
182. Tiwari R., Rana B.S., Kumar R., Verma D., Kumar R., Joshi R.K., Garg M.O., Sinha A.K. Hydrotreating and Hydrocracking Catalysts for Processing of Waste Soya-Oil and Refinery-Oil Mixtures // *Catal. Commun.* 2011. Vol. 12. P. 559–562.
183. Grilc M., Likozar B., Levec J. Hydrodeoxygenation and Hydrocracking of Solvolysed Lignocellulosic Biomass by Oxide, Reduced and Sulphide Form of NiMo, Ni, Mo, and Pd Catalysts // *Appl. Catal. B.* 2014. Vol. 150–151. P. 275–287.
184. Veriansyah B., Han J.Y., Kim S.K., Hong S., Kim Y.J., Lim J.S., Shu Y., Oh S., Kim J. Production of Renewable Diesel by Hydroprocessing of Soybean Oil: Effect of Catalysts // *Fuel.* 2012. Vol. 94. P. 578–585.
185. Zhao H.Y., Li D., Bui P., Oyama S.T. Hydrodeoxygenation of Guaiacol as Model Compound for Pyrolysis Oil on Transition Metal Phosphide Hydroprocessing Catalysts // *Appl. Catal. A.* 2011. Vol. 391. P. 305–310.
186. Kumar A., Mukasyan A.S., Wolf E.E. Combustion Synthesis of Ni, Fe and Cu Multi-Component Catalysts for Hydrogen Production from Ethanol Reforming // *Appl. Catal. A.* 2011. Vol. 401. P. 20–28.
187. Akdim O., Cai W., Fierro V., Provendier H., van Veen A., 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 // *Top. Catal.* 2008. Vol. 52. P. 22–38.
188. Fatsikostas A.N., Verykios X.E. Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts // *J. Catal.* 2004. Vol. 225. P. 439–452.
189. Rossetti I., Biffi C., Bianchi C.L., Nichele V., Signoretto M., Menegazzo F., Finocchio E., Ramis G., Michele A.D. Ni/SiO₂ and Ni/ZrO₂ Catalysts for the Steam Reforming of Ethanol // *Appl. Catal. B.* 2012. Vol. 117–118. P. 384–396.

190. Sanchez-Sanchez M.C., Navarro R.M., Kondarides D.I., Verykios X.E., Fierro J.L.G. Mechanistic Aspects of the Ethanol Steam Reforming Reaction for Hydrogen Production on Pt, Ni, and PtNi Catalysts Supported on γ -Al₂O₃ // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114. P. 3873–3882.
191. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review // Energy Fuels. 2005. Vol. 19. P. 2098–2106.
192. Xu W., Liu Z., Johnston-Peck A.C., Senanayake S.D., Zhou G., Stacchiola D., Stach E.A., Rodriguez J.A. Steam Reforming of Ethanol on Ni/CeO₂: Reaction Pathway and Interaction between Ni and the CeO₂ Support // ACS Catal. 2013. Vol. 3. P. 975–984.
193. Deluga G.A., Salge J.R., Schmidt L.D., Verykios X.E. Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming // Science. 2004. Vol. 303. P. 993–997.
194. de Lima S.M., da Silva A.M., da Costa L.O.O., Assaf J.M., Mattos L.V., Sarkari R., Venugopal A., Noronha F.B. Hydrogen Production Through Oxidative Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Catalysts Derived from La_{1-x}Ce_xNiO₃ Perovskite-Type Oxides // Appl. Catal. B. 2012. Vol. 121–122. P. 1–9.
195. Wang H., Yu Z., Chen H., Yang J., Deng J. High Activity Ultrafine Ni-Co-B Amorphous Alloy Powder for the Hydrogenation of Benzene // Appl. Catal. A. 2005. Vol. 129. P. 143–149.
196. Dai W., Qiao M., Deng J. XPS Studies on a Novel Amorphous Ni-Co-W-B Alloy Powder // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 120. P. 119–124.
197. Мукасьян А.С. Закономерности и механизм горения кремния и бора в газообразном азоте. Канд. Дисс. – Черногловка: ИХФ, 1985.
198. Хусид Б.М., Хина Б.Б., Баштовая Е.А. Численное исследование тепловых процессов при закалке вещества в волне СВС//ФГВ, 1991. Т. 27. №6. С. 64-72.
199. Рогачев А.С., Шкиро В.М., Чаусская И.Д., Швецов М.В. Безгазовое горение в системе титан-углерод-никель // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, №6. С. 86-93.

200. Рогачев А.С., Мукасян А.С., Мержанов А.Г. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор // ДАН СССР. 1987. Т.297, №6. С. 1425-1428.
201. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСиС, 2002.
202. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. – 2000. –№ 8. – С. 16 – 19.
203. Shiryayev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach // Int. J. of SHS. 1995. Vol. 4. P. 351 – 362.
204. Баграмян А.Р., Мамян С.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Исследование закономерностей синтеза литых карбидов хрома в режиме горения методом численного эксперимента. Препринт, Черноголовка. 1979. с 19.
205. Rogachev A.S., Wolf E.E., Mukasyan A.S. Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 24417–24427.
206. Onari S., Arai T., Kudo K. Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in α -Fe₂O₃ // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16. P. 1717–1721.
207. Lu L., Li L., Wang X., Li G. Understanding of the Finite Size Effects on Lattice Vibrations and Electronic Transitions of Nano Alpha-Fe₂O₃ // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 17151–17156.
208. Dong S., Yao Y., Hou Y., Liu Y., Tang Y., Li X. Dynamic Properties of Spin Cluster Glass and the Exchange Bias Effect in BiFeO₃ Nanocrystals // Nanotechnology. 2011. Vol. 22. P. 1-8.
209. Ma J., Lian J., Duan X., Liu X., Zheng W. α -Fe₂O₃: Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 10671–10676.
210. Suh S.K., Yuet K., Hwang D.K., Bong K.W., Doyle P.S., Hatton T.A. Synthesis of Nonspherical Superparamagnetic Particles: In Situ Coprecipitation of Magnetic

- Nanoparticles in Microgels Prepared by Stop-Flow Lithography // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 7337–7343.
211. Martínez B., Obradors X., Balcells L., Rouanet A., Monty C. Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. P. 181–184.
212. Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2007. Vol. 46. P. 1222–1244.
213. Richardson J.T., Yiagas D.I., Turk B. Forster K., Twigg M.V. Origin of Superparamagnetism in Nickel Oxide // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. P. 6977-6982.
214. Park T., Papaefthymiou G. Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles // Nano Lett. 2007. Vol. 7. P. 766–772.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям


М.Р. Филонов
13 апреля 2016 г.



ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ

На процесс синтеза высокостойкого катализатора производства водорода из спиртов
на основе нанокристаллического Ni

ЛР 01- П21-01-0058-2016

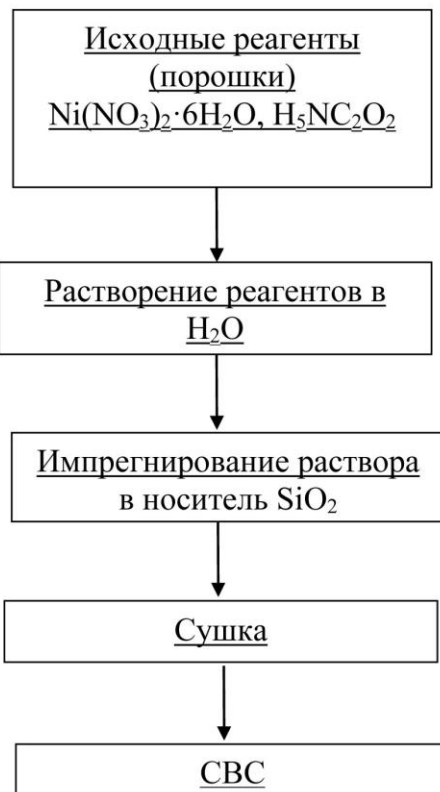
Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата		
					ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2016	Лист 132
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

Настоящий лабораторный регламент распространяется на процесс синтеза высокостойкого катализатора производства водорода из этанола на основе нанокристаллического Ni нанесенного на носитель SiO₂ методом СВС в растворе Ni(NO₃)₂-H₅NC₂O₂. Описанные в данном лабораторном регламенте приемы и технологические режимы оптимизированы для получения высокостойкого катализатора Ni на носителе SiO₂.

Изготавливаемые катализаторы должны соответствовать требованиям, заданным в пункте 1 Плана работ научного исследования по Соглашению № В100-П21-01-0058-2014 от «25» декабря 2013 г. между Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и ведущим ученым, осуществляющим руководство научным исследованием, о выделении гранта НИТУ «МИСиС» для поддержки научных исследований в области развития научного направления, проводимых под руководством ведущих ученых.

Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата										
Подп													

1. СХЕМА ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРА



Подп. и дата	
Инв. № дубл.	
Взам. инв. №	
Подп. и дата	

Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ
ЛР 01- П21-01-0058-2016

Лист
134

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ									
Наименование сырья и основных технологических материалов, марка		ГОСТ, ТУ		Показатели обязательные для проверки перед использованием в производстве			Показатели взрывобезопасности и токсичности		
Никель азотнокислый 6-водный		ГОСТ 4055-78		Примеси, масс. %, SO, не более 0,01 Cl, не более 0,003 Fe, не более 0,001 Co, не более 0,02 Cu, не более 0,005 Zn, не более 0,002 K,Na,Ca,Mg, не более 0,08			Класс опасности 5, подкласс 5.1 ПДК – 0,005 мг/м³		
Кислота аминуксусная		ГОСТ 5860-75		Примеси, масс. %, SO4, не более 0,02 Cl, не более 0,004 NH4, не более 0,02 Fe, не более 0,002 Pb, не более 0,003			Класс опасности 3, ПДК – 5 мг/м³		
Порошок аморфный SiO2		Регистрационный номер: 7631-86-9		Удельная поверхность ~400 м²/г			ПДК – 1 мг/м³		
Аргон технический марки ВЧ		ГОСТ 10157-79		Аргон – не менее 99,987 % Кислород – не более 0,0007 % Азот – не более 0,005 % Прочие примеси – не более 0,001 %			Пожаровзрывобезопасен		
Подп. и дата									
Инв. № дубл.									
Взам. инв. №									
Подп. и дата									

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ, ПРИБОРОВ И ПРИСПОСОБЛЕНИЙ

Наименование оборудования, приборов и приспособлений	Номер чертежа, ГОСТ, ТУ, разработчик, поставщик	Основные характеристики
Шкаф сушильный типа ШСВА-25-200	ТУ 16-531.639-78	Максимальная температура – 120 °С Производительность - 100 т/год
Весы лабораторные аналитические Precisa ES-220A	ООО «Мир Весов»	Предел взвешивания 220 г, Точность – 0,1 мг
Лабораторная плитка мешалка SLR	ООО "ДВ-Эксперт"	Диапазон скорости мешалки: 100-1100 об/мин, Мощность нагрева 900 Вт, Температура поверхности 500 °С
Пресс лабораторный гидравлический ПЛГ-20	ООО «ЛабТулс»	Диапазон рабочих усилий: 0-20 тс; Максимальные габариты объекта прессования: высота-160 мм, диаметр-140 мм;
Лабораторный СВС-реактор постоянного давления	Институт проблем химической физики РАН	Объем реактора - 1000 см ³ ; Тип инициирования - вольфрамовая спираль; Рабочая атмосфера - вакуум, аргон, азот.

Подп. и дата	
Инв. № дубл.	
Взам. инв. №	
Подп. и дата	

Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата	ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2016	Лист 136
-----	------	---------	-------	------	---	-------------

[illegible]

4.1.1 Порошки исходных реагентов: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ растворяют в 6 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают при помощи лабораторной плитки SLR. Общее количество используемых реагентов приведено в таблице:

Реагенты (г)	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$
3,89	3,36

Полученный после смешения водный раствор импрегнируют в 2 г высокодисперсного носителя SiO_2 за три шага. На первом шаге к SiO_2 добавляют 6 г раствора, сушат в сушильном шкафу ШСВА-25-200 на воздухе при 70 °С в течение 2ч. Затем процесс импрегнирования повторяют еще 2 раза с добавлением 1,5 г раствора за шаг.

После импрегнирования материал помещают в сушильный шкаф при температуре 70 °С в течение 24 ч до полного испарения несвязанной воды.

Высушенный материал прессуют на гидравлическом прессе ПЛГ-20 в цилиндрический образец $d=30$ мм и помещают в лабораторный СВС-реактор постоянного давления с атмосферой аргона и давлением 0,5 МПа. После этого образец иницируют локальным внешним нагревом при помощи вольфрамовой спирали. После прохождения реакции образец оставляют в реакторе до полного охлаждения.

4.4.1 Контроль качества синтезированных катализаторов осуществляется путем рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

					ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2016	Лист
						137
Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата		

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ				
5.1. Вводная часть				
Исходными реагентами при получении высокостабильного катализатора производства водорода из этанола на основе нанокристаллического Ni нанесенного на носитель SiO₂ методом СВС в растворе являются порошки нитрата никеля, глицина и оксида кремния. Предельно допустимые концентрации (ПДК) этих веществ, в воздухе рабочей зоны, приведенные в соответствии с ГОСТ 12.1.005, составляют: Нитрат никеля – 0,005 мг/м³ Глицин – 5 мг/м³ Оксид кремния – 1 мг/м³ 6-водный азотнокислый никель (II) – чрезвычайно опасное вещество. При увеличении концентрации может вызывать острые и хронические отравления с поражением жизненно важных органов и систем, а также раздражение кожи с развитием повышенной чувствительности к реагенту (дерматиты). При работе с реагентом необходимо применять средства индивидуальной защиты, а также соблюдать правила личной гигиены и не допускать прямого контакта препарата с кожей и попадания внутрь организма. Помещения, в которых проводятся работы с реагентом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией. Анализ реагента следует проводить в вытяжном шкафу лаборатории. Аминоксусная кислота может вызывать раздражение слизистых оболочек и кожных покровов. При работе с реагентом следует применять индивидуальные средства защиты (респираторы, резиновые перчатки, защитные очки), а также соблюдать правила личной гигиены. Помещения, в которых проводятся работы с реагентом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией. Все работы с реагентом следует проводить в вытяжном шкафу. Оксид кремния (IV) обладает умеренно токсическим действием. При вдыхании в виде пыли действует раздражающе на слизистые оболочки дыхательных путей. Длительное воздействие пыли оксида кремния (IV) на организм человека может вызвать хроническое заболевание легких - силикоз. Не допускать попадания препарата на слизистые оболочки дыхательных путей при отборе проб, анализе, производстве, применении и хранении его. Работы производить при наличии местных вытяжных устройств и общей приточно-вытяжной вентиляции, пользуясь респиратором.				
5.2 Общие требования				
К проведению работ допускаются лица, хорошо усвоившие порядок проведения работ, свойства применяемых материалов, правила эксплуатации оборудования, прошедшие инструктаж по охране труда и безопасным методам работы. Все работы с реагентами должны проводиться в следующей спецодежде с использованием средств индивидуальной защиты: халат хлопчатобумажный и фартук прорезиненный по ГОСТ 27574 и ГОСТ 27575, резиновые сапоги по ГОСТ 28507,				
Изм Лист № докум Подп. Дата				ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2016 Лист 138

Исходными реагентами при получении высокостабильного катализатора производства водорода из этанола на основе нанокристаллического Ni нанесенного на носитель SiO₂ методом СВС в растворе являются порошки нитрата никеля, глицина и оксида кремния. Предельно допустимые концентрации (ПДК) этих веществ, в воздухе рабочей зоны, приведенные в соответствии с ГОСТ 12.1.005, составляют:

Глицин – 5 мг/м³

6-водный азотнокислый никель (II) – чрезвычайно опасное вещество. При увеличении концентрации может вызывать острые и хронические отравления с поражением жизненно важных органов и систем, а также раздражение кожи с развитием повышенной чувствительности к реагенту (дерматиты). При работе с реагентом необходимо применять средства индивидуальной защиты, а также соблюдать правила личной гигиены и не допускать прямого контакта препарата с кожей и попадания внутрь организма. Помещения, в которых проводятся работы с реагентом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией. Анализ реагента следует проводить в вытяжном шкафу лаборатории.

Аминоуксусная кислота может вызывать раздражение слизистых оболочек и кожных покровов. При работе с реагентом следует применять индивидуальные средства защиты (респираторы, резиновые перчатки, защитные очки), а также соблюдать правила личной гигиены. Помещения, в которых проводятся работы с реагентом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной вентиляцией. Все работы с реагентом следует проводить в вытяжном шкафу.

Оксид кремния (IV) обладает умеренно токсическим действием. При вдыхании в виде пыли действует раздражающе на слизистые оболочки дыхательных путей. Длительное воздействие пыли оксида кремния (IV) на организм человека может вызвать хроническое заболевание легких - силикоз. Не допускать попадания препарата на слизистые оболочки дыхательных путей при отборе проб, анализе, производстве, применении и хранении его. Работы производить при наличии местных вытяжных устройств и общей приточно-вытяжной вентиляции, пользуясь респиратором.

К проведению работ допускаются лица, хорошо усвоившие порядок проведения работ, свойства применяемых материалов, правила эксплуатации оборудования, прошедшие инструктаж по охране труда и безопасным методам работы.

Все работы с реагентами должны проводиться в следующей спецодежде с использованием средств индивидуальной защиты: халат хлопчатобумажный и фартук прорезиненный по ГОСТ 27574 и ГОСТ 27575, резиновые сапоги по ГОСТ 28507,

**ПЕРЕЧЕНЬ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ, НА КОТОРУЮ
ИМЕЮТСЯ ССЫЛКИ В ТЕКСТЕ**

Номер пункта	Обозначение нормативного документа	Наименование нормативного документа
2	ГОСТ 4055-78	Никель (II) азотнокислый 6-водный. Технические условия
2	ГОСТ 5860-75	Реактивы. Кислота аминокусная. Технические условия
2	ГОСТ 10157-79	Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
5.1	ГОСТ 12.1.005	Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
5.2	ГОСТ 12.4.028-76	ССБТ. Респираторы ШБ-1 «Лепесток». Технические условия.
5.2	ГОСТ 12.4.010-75	ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия.
5.2	ГОСТ 27574-87	Костюмы женские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
5.2	ГОСТ 27575-87	Костюмы мужские для защиты от общих производственных загрязнений и механических воздействий. Технические условия.
5.2	ГОСТ 28507-90	Обувь специальная кожаная для защиты от механических воздействий. Общие технические условия.

Подп. и дата	Подп. и дата
Инв. № дубл.	Инв. № дубл.
Взам. инв. №	Взам. инв. №
Подп. и дата	Подп. и дата
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм	Лист	№ докум	Подп.	Дата	ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ ЛР 01- П21-01-0058-2016	Лист 140
-----	------	---------	-------	------	---	-------------

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2569535

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ
ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНЫХ ОКСИДОВ С УЗКИМ
РАЗДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014131152

Приоритет изобретения 29 июля 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 29 октября 2015 г.

Срок действия патента истекает 29 июля 2034 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев



ПРИЛОЖЕНИЕ В

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям


М.Р. Филонов
« 03 » марта 2016 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор Научно-технического центра "ТАТА"

А.Л. Гусев
« 03 » марта 2016 г.



Акт

стендовых испытаний

катализаторов из нанокристаллического порошка Ni на носителе SiO₂ в реакции разложения этанола с целью получения водорода

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в период с 20 января 2016 г. по 25 февраля 2016 г. в ООО Научно-технический центр "ТАТА" (г. Саров, Нижегородская обл.) были проведены стендовые испытания катализаторов из нанокристаллического порошка Ni на носителе SiO₂ в реакции разложения этанола с целью получения водорода.

Объект испытания

Катализаторы на основе нанокристаллического порошка Ni на носителе SiO₂ в виде порошка фракции от 0,6 до 1 мм. Сравнивались катализаторы Ni/SiO₂, Ni/CeO₂, NiCu/SiO₂, NiCu/CeO₂, полученные традиционными методами соосаждения с катализатором Ni/SiO₂, полученным методом СВС в растворе на основе нанокристаллического порошка Ni (Таблица 1).

Таблица 1 – Объект испытаний

Катализаторы	Материал	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г
Ni/SiO ₂	20% Ni на SiO ₂	10-20	158
Ni/CeO ₂	20% Ni на CeO ₂	20-40	18
NiCu/SiO ₂	10-10 % NiCu на SiO ₂	10-20	140
NiCu/CeO ₂	10-10 % NiCu на CeO ₂	20-50	12
Ni/SiO ₂ (нано)	20% Ni на SiO ₂	2-5	155

Режим эксплуатации

Каталитическая активность реакции конверсии этанола измерялась внутри кварцевого реактора в непрерывном газовом потоке при атмосферном давлении (рисунок 1). Внутренний диаметр реактора 20 мм, длина 300 мм. Катализаторы помещались в

реактор на слой из кварцевого волокна и восстанавливались водородом при скорости потока $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ и температуре до 300°C в течение 1 ч. Затем реактор и все линии установки продувались азотом для удаления водорода и охлаждения до комнатной температуры. После этого азот пропусклся через барботер, наполненный этанолом при комнатной температуре и направлялся в реактор. Газовые продукты анализировались при помощи хроматографов.

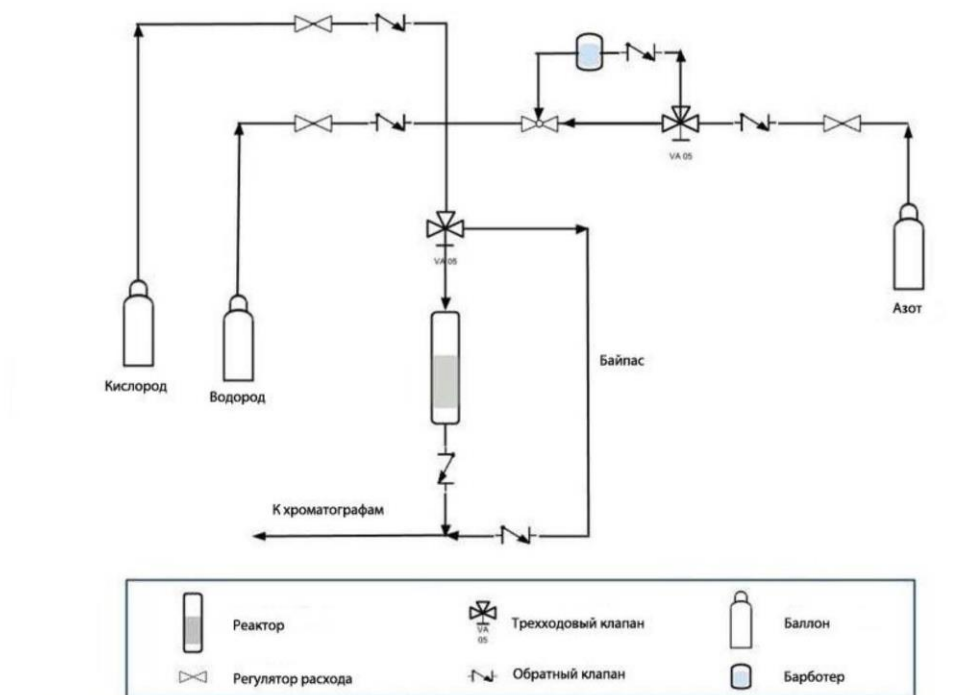


Рисунок 1 – Схема установки катализа

Выходные параметры испытания:

1. Конверсия этанола, %
2. Селективность H_2 , %
3. Стабильность катализатора, ч

Результаты стендовых испытаний

Основные результаты стендовых испытаний катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты стендовых испытаний

Катализаторы	Конверсия этанола при 200 °С, %	Селективность H ₂ при 200 °С, %	Стабильность катализатора, ч
Ni/SiO ₂	90	32	30
Ni/CeO ₂	75	30	5
NiCu/SiO ₂	85	30	60
NiCu/CeO ₂	65	20	20
Ni/SiO ₂ (нано)	93	33	>100

Выводы по результатам испытаний:

В ходе реакции с участием Ni/SiO₂ (нано) катализатора конверсия этанола составляет более 90 %, а значения селективности для водорода ~ 33%. Эти данные говорят о полном разложении этанола. Результаты по стабильности катализатора свидетельствуют о том, что катализатор, полученный методом СВС в растворе превосходит все сравниваемые катализаторы и увеличивает срок эксплуатации на 67%.

От ООО Научно-
технический центр
"ТАТА"
Генеральный директор

03.03.2016

А.Л. Гусев

От НИТУ «МИСиС»
Инженер

С.И. Росляков

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям

М.Р. Филонов

« 03 » марта 2016 г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор Научно-технического центра "ТАТА"

А.Л. Гусев

« 03 » марта 2016 г.



Акт

стендовых испытаний

магнитных свойств ультрадисперсного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в период с 20 января 2016 г. по 25 февраля 2016 г. в ООО "Научно-технический центр "ТАТА" (г. Саров, Нижегородская обл.) были проведены стендовые испытания ультрадисперсного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с целью измерения его магнитных свойств (намагниченность, коэрцитивная сила, остаточная намагниченность) при комнатной температуре.

Объект испытания

Ультрадисперсный порошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде ультратонких наночастиц со средним размером $\sim 3,5$ нм. Сравнивались порошки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером наночастиц >10 нм, полученные традиционными методами, включающими длительную термообработку (6-8 ч) с ультрадисперсным порошком $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером частиц 3,5 нм, полученным методом СВС в растворе (Таблица 1).

Таблица 1 – Объект испытаний

Порошки	Форма частиц	Размер частиц, нм
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40нм)	сферическая	40
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (600нм)	микрокубики	600
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (40нм)	полые микросферы	40
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (30-80 нм)	наностержни	30-80
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3,5)	сферическая	2-5

Режим эксплуатации

Магнитные свойства порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ измерялись в зависимости от приложенного магнитного поля (до 10 кЭ). Магнитные измерения выполнялись с использованием магнитометра Microsense EV 7 VSM при температуре 300 К.

Выходные параметры испытания:

1. Максимальная намагниченность, эме/г
2. Остаточная намагниченность, эме/г
3. Коэрцитивная сила, кЭ

Результаты стендовых испытаний

Основные результаты стендовых испытаний порошков представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты стендовых испытаний

Порошки	Максимальная намагниченность, эме/г	Остаточная намагниченность, эме/г	Коэрцитивная сила, кЭ
α -Fe ₂ O ₃ (40нм)	0,6	0,0087	0,02
α -Fe ₂ O ₃ (600нм)	0,3	0,0847	1,1
α -Fe ₂ O ₃ (40нм)	0,4	0,1798	2,2
α -Fe ₂ O ₃ (30-80 нм)	0,5	0,0197	0,06
α -Fe ₂ O ₃ (3,5)	21	0,3	0,02

Выводы по результатам испытаний:

Результаты испытаний анализируемых порошков показали, что ультрадисперсный порошок α -Fe₂O₃ со средним размером частиц 3,5 нм сферической формы обладает коэрцитивной силой 0,02 кЭ и слабой остаточной намагниченностью 0,3 эме/г, что характерно для суперпарамагнитного поведения, а также показанная величина максимальной намагниченности равная 21 эме/г при 300 К и приложенном магнитном поле 10 кЭ не достигается для порошков данной фазы, полученных другими методами.

От ООО Научно-
технический центр
"ТАТА"
Генеральный директор

03.03.2016

А.Л. Гусев

От НИТУ «МИСиС»
Инженер

С.И. Росляков