

На правах рукописи



Юдин Андрей Григорьевич

**Формирование наноструктурных оксидных и металлических микросфер в процессе
спрей-пиролиза аэрозолей растворов солей**

05.16.08 – Нанотехнология и наноматериалы (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель: **Кузнецов Денис Валерьевич**
кандидат технических наук,
доцент ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС»

Официальные оппоненты: **Киселева Татьяна Юрьевна**
доктор физико-математических наук, доцент кафедры
Физики твердого тела, Отделение физики твердого тела,
Физический факультет, Московский Государственный
Университет имени М.В. Ломоносова

Волинский Вячеслав Витальевич
доктор технических наук, технический директор,
Публичное Акционерное Общество «Завод Автономных
Источников Тока» г. Саратов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Саратовский
государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.»

Защита диссертации состоится «31» мая 2018 г. в 15:00 на заседании диссертационного
совета Д 212.132.12 НИТУ «МИСиС» по адресу: 110949, г. Москва, Ленинский проспект,
д. 4, в аудитории Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте
<http://misis.ru/science/dissertations/2018/3390/>

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) направлять
по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», Ученый совет.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Гладкова А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В связи с быстрым развитием науки о наноматериалах (НМ) и все более широким их применением в различных областях жизни человека, таких как строительство, медицина, металлургия, машиностроение, приборостроение, энергосберегающие технологии и т. д., разработка новых методов регулирования морфологии и дисперсности в процессе получения высокодисперсных материалов является актуальной.

В данной работе на примере оксидных и металлических НМ на основе никеля представлена разработка способа получения наноструктурных полых микросфер с помощью термического воздействия на полученные ультразвуковым распылением аэрозоли водных растворов солей металлов (метод ультразвукового спрей-пиролиза).

Наноструктурные материалы с особыми свойствами, в частности, полые микросферы с нанокристаллической структурой, находят свое применение в различных областях, таких как красители специального назначения (магнитные, жаростойкие, поглощающие микроволновое излучение), материалы для солнечных элементов, наполнители для композиционных материалов медицинского назначения в области эндопротезирования. Они также перспективны для использования в газовых датчиках, фотокатализе, в качестве материала для анодов в литий-ионных батареях. В связи с вышесказанным вопрос разработки полых наноструктурных микросфер является весьма актуальным.

Цель диссертационной работы

Целью настоящей работы являлась разработка основ синтеза полых микросфер, состоящих из наноразмерных элементов, с использованием ультразвуковых (УЗ) аэрозольных технологий, а также принципов регулирования состава, морфологии и дисперсности получаемого материала путем изменения параметров синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- теоретическое и экспериментальное обоснование последовательности превращений частиц аэрозоля в процессе синтеза наноструктурных микросфер методом ультразвукового спрей-пиролиза;
- исследование закономерностей формирования капель аэрозоля с использованием ультразвукового воздействия;
- разработка параметров и создание лабораторной установки для получения оксидных полых наноструктурных микросфер методом ультразвукового спрей-пиролиза;
- моделирование распределения температурных градиентов в реакторе в условиях стационарного газового потока;

- анализ влияния параметров синтеза на морфологию и дисперсность формирующегося продукта на примере оксида никеля;
- верификация модельных представлений с экспериментальными данными анализа характеристик наноструктурных микросфер в процессе их синтеза методом ультразвукового спрей-пиролиза на примере оксида никеля;
- апробация использования метода спрей-пиролиза для синтеза одно- и многокомпонентных микросфер на основе систем: Al_2O_3 , Ni:MoO_2 , $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 и Ni_3Fe ;
- анализ основных направлений практического применения полученных микросфер различного состава на основе результатов их физико-химического и структурного анализа.

Научная новизна

Установлены теоретические закономерности формирования капель аэрозоля водного раствора соли в процессе генерации аэрозоля в условиях высокоинтенсивного кавитационного воздействия в зависимости от концентрации исходного раствора соли в интервале 5-35 % по массе и частоты работы ультразвукового генератора в интервале 1-3 МГц.

Установлена последовательность превращений при формировании полых наноструктурных оксидных микросфер NiO в процессах дегидратации и пиролиза исходной капли распыленного солевого раствора и последующего восстановления до металла.

Путем варьирования температуры пиролиза, концентрации раствора прекурсора и степени его превращения предложены основные принципы регулирования структурных характеристик микросфер: диаметра, распределения по размерам, среднего размера наноструктурных составляющих, толщины и пористости стенок микросфер.

Установлены основные закономерности изменения морфологии полых наноструктурных микросфер Ni в процессе металлизации микросфер NiO , связанные с увеличением среднего размера структурных элементов, составляющих стенки полых микросфер, с 10-20 до 30-60 нм и появлением пор.

Показана возможность получения оксидных, металлооксидных и металлических полых наноструктурных микросфер заданного химического состава и показаны перспективы их практического использования.

Практическое значение полученных результатов

Разработаны режимы получения оксидных, металлооксидных и металлических полых микросфер с заданными фазовым составом, морфологией и дисперсностью с использованием методики ультразвукового распылительного пиролиза.

На примере микросфер NiO показана возможность управления размерными характеристиками полых наноструктурных микросфер в процессе синтеза в интервале 0,5-10 мкм.

Показана возможность получения различных типов наноструктурных материалов методом ультразвукового спрей-пиролиза, в частности, возможность синтеза полых наноструктурных микросфер оксидов NiO, Al₂O₃, шпинели NiFe₂O₄, многокомпонентных металлооксидных Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃, а также металлических наноструктурных порошков Ni₃Fe с заданным химическим составом.

Установлена перспективность применения полых наноструктурных микросфер в качестве улучшающих механические свойства наполнителей для композиционных материалов на основе органической матрицы, в частности, сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМП), а также их использования в качестве пигментов специального назначения для лакокрасочных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- предложены научно обоснованные принципы синтеза наноструктурных оксидных и металлических полых микросфер методом термического разложения аэрозолей растворов солей металлов с использованием ультразвуковых технологий;

- предложен теоретически обоснованный механизм формирования наноструктурных полых микросфер в процессе ультразвукового спрей-пиролиза, проведена его верификация с экспериментальными данными;

- установлено влияние основных параметров синтеза – температуры реактора, концентрации раствора соли, наличия диспергирующих добавок – на структурные характеристики наноструктурных микросфер: морфологию, дисперсность, фазовый состав, размер наноструктурных элементов;

- установлена возможность регулирования размеров наночастиц, составляющих стенки полых микросфер, путем управления концентрацией раствора соли и температурой пиролиза;

- показана возможность использования метода спрей-пиролиза в процессах синтеза различных одно- и многокомпонентных систем наноструктурных микросфер на основе никеля, алюминия, молибдена и железа.

Апробация работы

V международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». Белоруссия, Минск, 15-17 сентября 2010; 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012), Russia, Moscow, 18-22 June 2012; 10 Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Россия, Черноголовка, 21-23 ноября 2012; XII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 21-24 апреля 2015; 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2015), France, Paris, 12-17 July 2015; Одиннадцатая Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Россия, Черноголовка, 27-29 ноября 2013; XIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, Россия, Черноголовка, 25-27 ноября 2015; Школа-семинар «Химия и технология полимерных и композиционных материалов», ИМЕТ РАН, Россия, Москва, 26-28 ноября 2012.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации имеются 6 публикаций, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 8 тезисов докладов в сборниках трудов конференций, 2 ноу-хау.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы основана на использовании современного прецизионного оборудования, аттестованных методиках исследования, взаимодополняющих методов анализа и статистической обработки результатов исследований.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных непосредственно автором диссертации на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСиС. Личный вклад автора в представленную работу состоит в формулировании целей и задач исследования; разработке модели, позволяющей оценить структуру и морфологию получаемого материала; исследовании превращений, происходящих во время процесса синтеза полых наноструктурных объектов; синтезе и исследовании образцов; формулировании выводов по работе.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы из 172 источников. Работа изложена на 128 страницах, содержит 54 рисунка, 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертации, определены цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** рассмотрены основные методы синтеза наноструктурных микросфер с использованием различных методов распылительного пиролиза. Проведен сравнительный анализ представленных методов синтеза. Обоснована целесообразность использования предложенной методики спрей-пиролиза для получения полых наноструктурных микросфер на основе никеля и других металлов. Проанализированы данные о существующих областях и возможностях применения порошковых материалов, получаемых методом спрей-пиролиза. Проведено теоретическое и экспериментальное обоснование разработанных моделей, описывающих процессы формирования наноструктурных материалов различного состава предложенным методом.

Во **второй главе** приведено описание исходных реактивов, материалов, объектов и методов исследования.

Объектами исследования являлись микросферы оксида никеля и металлического никеля, полученные методом спрей-пиролиза. Оксид никеля в работе синтезирован из различных прекурсоров: $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Ч), а также с использованием глицин-нитратной технологии.

Схема лабораторной установки спрей-пиролиза для получения полых микросфер, состоящая из генератора ультразвуковых колебаний с рабочей частотой 2,2 МГц, используемого для получения аэрозолей растворов солей металлов, вакуумной системы Vacuubrand MZ 2CNT+AK+EK, используемой в качестве вакуумного насоса и конденсора, трубчатой печи Nabertherm RT 50/250/13, а также фильтра из нержавеющей стали для улавливания получаемого материала, представлена на рисунке 1.

На основе разработанных методических подходов в области синтеза методом спрей-пиролиза микросфер NiO и Ni были синтезированы и исследованы образцы следующих составов: Al_2O_3 , $\text{Ni}:\text{MoO}_2$, $\text{Ni}:\text{MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 и Ni_3Fe . Металлические и металлооксидные образцы получали с использованием реактивов: дистиллированной воды, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3,35\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) с последующим восстановлением соответствующих оксидов и оксидных систем в атмосфере водорода.

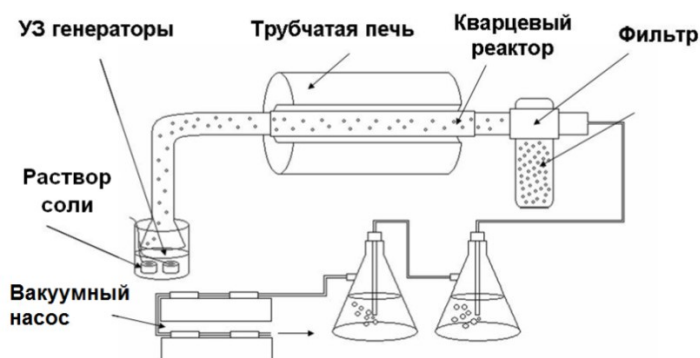


Рисунок 1 – Схема установки спрей-пиролиза.

Морфологию и структуру образцов исследовали на сканирующих электронных микроскопах Hitachi TM 1000, JEOL JSM-6610LV (Япония) с приставкой микрорентгеноспектрального состава Oxford Instruments INCA SDD X-MAX (Великобритания) и Tescan Vega 3 (Чехия), а также просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400 (Япония).

Химический состав образцов исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке «Научприбор РАМ 30-μ» (РФ). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы проводили на Rigaku Ultima 4 (Япония) и «Дифрей 401» (РФ).

Удельную поверхность и пористость образцов анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторах Quantachrome Nova 1200e и Ultramicropicnometer 1000 (США).

Термогравиметрический анализ проводили на Thermal Advances SDT Q600 (США).

Гранулометрический состав образцов исследовали методами динамического и статического рассеяния света на установках Fritsch Analysette 22 (Германия), Malvern Zetasizer (Великобритания).

Распределение капель аэрозоля по размерам определяли методом времяпролетной спектроскопии на установках TSI 3775 Condensation Particle Counter ($0-10^7$ частиц/см³, нижний предел от 4 нм), TSI APS 3321 (0,5-20 мкм) (США) и TSI 3080 Electrostatic Classifier (3-1000 нм).

Магнитные характеристики (коэрцитивная сила и намагниченность насыщения) исследовались методом вибрационной магнитометрии на установке Lake Shore 7410 (США).

В **третьей главе** рассмотрены теоретические основы формирования полых наноструктурных микросфер; показана взаимосвязь диаметров капель аэрозоля со

структурными параметрами наноструктурных микросфер (средние размеры микросфер и наночастиц, толщина и пористость стенок микросфер).

Схема формирования микросфер показана на рисунке 2. При формировании капель аэрозоля, как из чистого растворителя, так и из раствора, диаметр капли (d , м³), согласно формуле Ланге (1), зависит от поверхностной энергии раствора (σ , Дж/м²), плотности раствора (ρ , кг/м³) и частоты работы УЗ генератора (f , Гц):

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

В процессе синтеза раствор соли подается в область генерации аэрозоля, где под воздействием ультразвуковых колебаний высокой частоты (1,2 МГц) распыляется в аэрозоль, диаметр капель которого составляет порядка 0,5-20 мкм. Распыленный аэрозоль затягивается в реактор потоком воздуха (газ-носитель), скорость потока которого составляла 16 л/мин. Капля аэрозоля попадает в нагретый до заданной температуры реактор, в котором происходит удаление растворителя, и на поверхности капли начинается кристаллизация частиц соли. В результате на поверхности капли образуется оболочка, состоящая из частиц соли. При этом в капле возникает градиент концентрации растворенного вещества по направлению от центра к ее поверхности, происходит диффузия растворителя к разогретой поверхности и формирование морфологии микросфер (рисунок 2 а). В процессе можно выделить два крайних случая: первый – когда процессы дегидратации и пиролиза происходят постепенно (последовательно-параллельно), и образуются цельные частицы значительно меньшего диаметра, чем исходная капля, и, второй, при котором дегидратация и пиролиз протекают с высокой скоростью, и образуются полые частицы, диаметр которых примерно равен диаметру исходной капли.

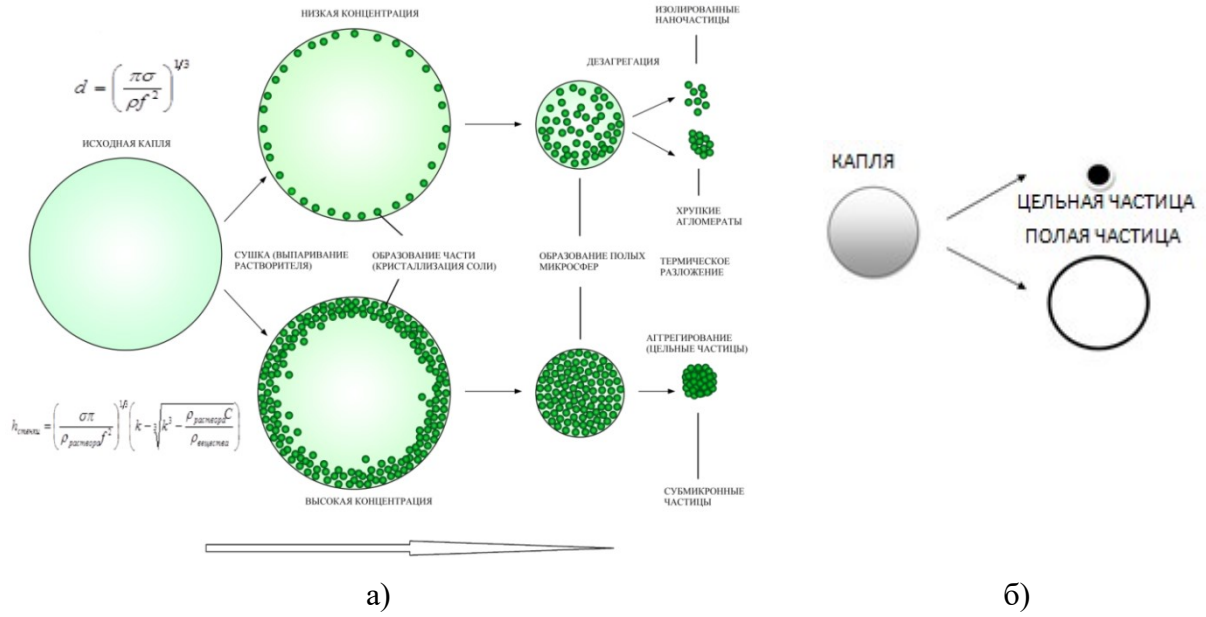


Рисунок 2 – Схема процесса эволюции и граничные условия эволюции капли.

Для определения толщины стенки ($h_{\text{стенки}}$, м) полый наноструктурной микросферы рассчитан объем вещества ($V_{\text{вещества}}$, м³), находящегося в капле аэрозоля раствора соли. С учетом концентрации исходного раствора (C , д. е.), плотности конечного продукта ($\rho_{\text{вещества}}$, кг/м³), раствора ($\rho_{\text{раствора}}$ – плотности исходного раствора соли, кг/м³) и диаметра образующихся капель (d , м) оценены количество вещества в капле аэрозоля раствора соли и масса вещества ($m_{\text{вещества}}$, кг).

$$V_{\text{вещества}} = \frac{m_{\text{вещества}}}{\rho_{\text{вещества}}} = \frac{\rho_{\text{раствора}} C \frac{1}{6} \pi d^3}{\rho_{\text{вещества}}} \quad (2)$$

Свободный объем полости микросферы ($V_{\text{свободный}}$, м³) оценен через разность общего объема микросферы ($V_{\text{микросферы}}$, м³), объема, занимаемого веществом ($V_{\text{вещества}}$, м³), и коэффициент изменения диаметра капли в процессе сушки и пиролиза, определяемый как отношение диаметра полый наноструктурной микросферы к диаметру исходной капли аэрозоля раствора соли (k , доли). Из объема полости наноструктурной микросферы может быть рассчитан диаметр ее полости ($d_{\text{полости}}$, м), и далее определена толщина стенки микросферы $h_{\text{стенки}}$:

$$V_{\text{свободный}} = V_{\text{микросферы}} - V_{\text{вещества}} = \frac{1}{6} \pi k^3 d^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C \frac{1}{6} \pi d^3}{\rho_{\text{вещества}}} = \frac{1}{6} \pi d^3 \left(k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}} \right) \quad (3)$$

$$d_{\text{свободный}} = d \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}} \quad (4)$$

$$h_{\text{стенки}} = \left(\frac{\sigma \pi}{\rho_{\text{раствора}} f^2} \right)^{1/3} \left(k - \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}} \right) \quad (5)$$

Граничные условия: 1) – происходит постепенное удаление растворителя и образуется беспористая частица $d_{\text{свободный}} = 0$, $k = \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}}$, и 2) – быстрое удаление растворителя – диаметр микросферы близок к диаметру капли $d_{\text{свободный}} \neq 0$, $k = 1$.

Для оценки изменения толщины пористой стенки полый микросферы с учетом возможного образования пор сделано два предположения: 1) стенки состоят из нанодисперсных частиц; 2) сферические наноразмерные частицы в стенке упакованы как в ГЦК решетке, коэффициент заполнения которой составляет $Q = 0,74$. Расчет толщины стенки микросфер, с учетом ее пористости, проводили по формуле:

$$h_{\text{стенки}} = \left(\frac{\sigma \pi}{\rho_{\text{раствора}} f^2} \right)^{1/3} \left(k - \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}} Q}} \right) \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) позволяют оценить толщину стенки полых микросфер как при наличии, так и при отсутствии пор в стенках микросфер.

С учетом приведенных выше параметров используемого оборудования для анализа градиента температуры в реакторе в процессе спрей-пиролиза была проведена симуляция реактора с применением программного обеспечения ANSYS Fluent.

Таким образом, в рамках работы предложен механизм формирования полых наноструктурных микросфер в процессе их синтеза методом спрей-пиролиза. Проведенное моделирование позволило оценить распределение температуры в реакторе относительно центральной оси реактора и в радиальном направлении, тем самым создав общие подходы к управлению тепломассопереносом в ходе синтеза.

С учетом проведенных расчетов, результатов термогравиметрических исследований и справочных данных были выбраны оптимальные температурные параметры нагрева реакционной зоны для синтеза полых микросфер NiO методом спрей-пиролиза с заданными структурными характеристиками.

В **четвертой** главе представлены результаты исследования размерных характеристик полых наноструктурных микросфер оксида никеля, полученных из *ацетата никеля* в соответствии с уравнением (7):



Экспериментальные образцы получали в интервале температур 650-1150 °С с шагом 100 °С. Получаемый продукт представляет собой однофазный материал, состоящий из фазы NiO.

С использованием сканирующей электронной микроскопии было показано, что образцы NiO представляют собой порошок, состоящий из полых наноструктурных микросфер (рисунок 3).

Установлено, что распределение микросфер NiO по размерам мономодальное и находится в интервале от 0,5 до 10 мкм для образцов, полученных в интервале температур 650-950 °С, максимум распределения приходится на 5 мкм. Для образцов NiO, полученных при температурах 1050-1150 °С, наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами при 3 и 10 мкм.

Из таблицы 1, в которой представлены результаты измерения удельной поверхности $S_{уд}$ порошков из микросфер NiO, полученных из ацетата никеля при различных температурах, следует, что с повышением температуры пиролиза наблюдается уменьшение $S_{уд}$ образцов и соответственно происходит увеличение среднего диаметра наночастиц NiO, образующих стенки микросфер, что, вероятно, связано с повышением роли процессов спекания.

Таблица 1 – Анализ удельной поверхности и среднего размера структурных элементов, составляющих стенки микросфер

$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	650	750	850	950	1050	1150
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	177	138	88	68	63	65
$D_{ср}, \text{нм}$	5	7	10	13	14	14

Ввиду низкой растворимости ацетата никеля в воде было также предложено использовать в качестве исходного реактива *нитрат никеля*. Полые микросферы оксида никеля синтезировали методом спрей-пиролиза с шагом 50 °С в интервале температур 750-1100 °С для определения оптимальной температуры синтеза, химическая трансформация частиц описывалась реакцией (8).

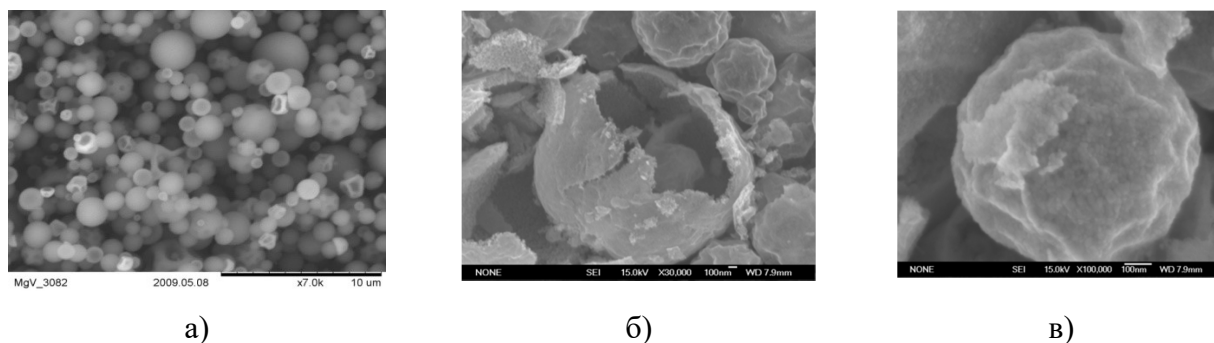


Рисунок 3 – СЭМ-микрофотографии образцов, полученных из ацетата никеля.

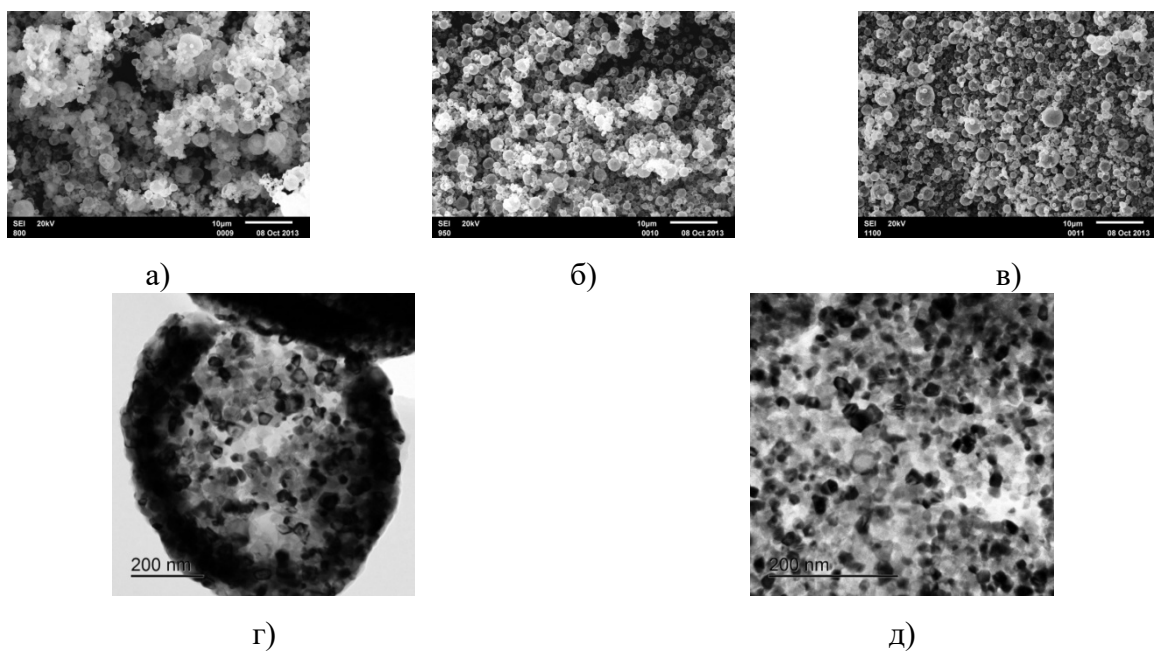


Рентгенофазовый анализ образцов показал, что они состоят в основном из фазы NiO. В образцах, полученных при температуре ниже 900 °С, присутствуют следы прекурсора – нитрата никеля. Интенсивность пиков NiO исходных образцов (без дополнительного отжига) значительно возрастает при увеличении температуры синтеза, что, по-видимому, связано с увеличением размеров ОКР от 5 нм до 30 нм.

Морфология микросфер NiO, полученных из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, аналогична синтезированным из ацетата никеля. Образцы представляют собой полые наноструктурные микросферы (рисунок 4), толщина стенок которых составляет примерно 100 нм, стенки состоят из наноразмерных частиц размером 10-30 нм (рисунок 4 г, д).

Сравнение характеристик оксидных микросфер, полученных методом спрей-пиролиза из различных прекурсоров, показывает, что их диаметры примерно одинаковы. Использование в качестве прекурсора ацетата никеля при одинаковых температурах процесса позволяет получать микросферы, стенки которых состоят из морфологических элементов, в 3-4 раза более дисперсных по сравнению с полученными из нитрата никеля.

На примере оксидных микросфер NiO, полученных из нитрата никеля методом спрей-пиролиза, был исследован процесс их металлизации. Оптимальная температура восстановления была выбрана по результатам термогравиметрических исследований и составила 250 °С. Микрофотографии восстановленных порошков представлены на рисунке 5. Установлено, что в процессе восстановления формируются поры, при этом диаметр микросфер не изменялся и находился в диапазоне 0,5-10 мкм. Размер ОКР в процессе восстановления возрастал с 10-20 нм до 60-80 нм, а $S_{уд}$ уменьшалась с 65 до 9 м²/г.



а, б, в – СЭМ-микрофотографии NiO 800 °С, NiO 950 °С, NiO 1100 °С, г, д – ПЭМ
Рисунок 4 – Микрофотографии образцов NiO, полученных из нитрата никеля.

В ходе работы была также установлена возможность получения пористых микросфер NiO с использованием *комбинированного глицин-нитратного способа и метода спрей-пиролиза*. Для проведения сравнительного анализа был подготовлен образец сравнения, полученный классическим глицин-нитратным методом, представленным в работе /Tonioolo J.C., 2005/ в соответствии с уравнением реакции (9).

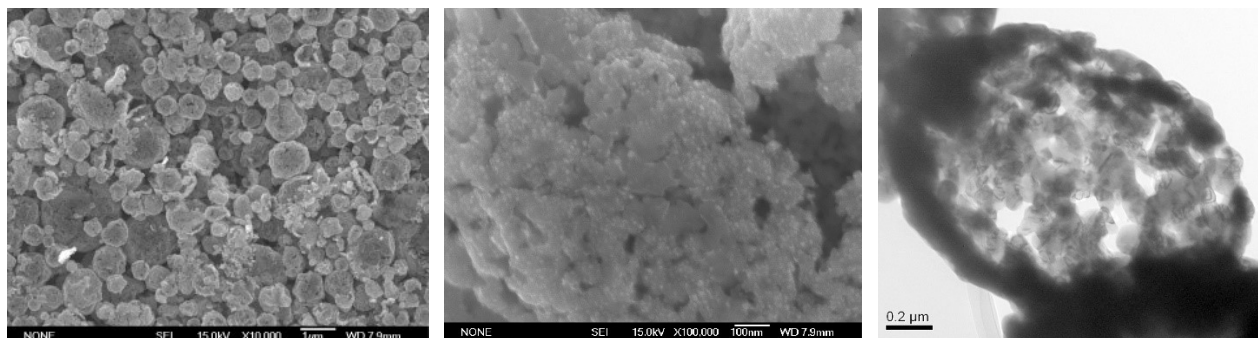
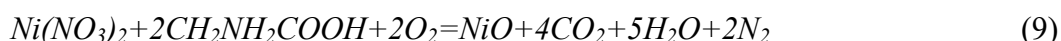
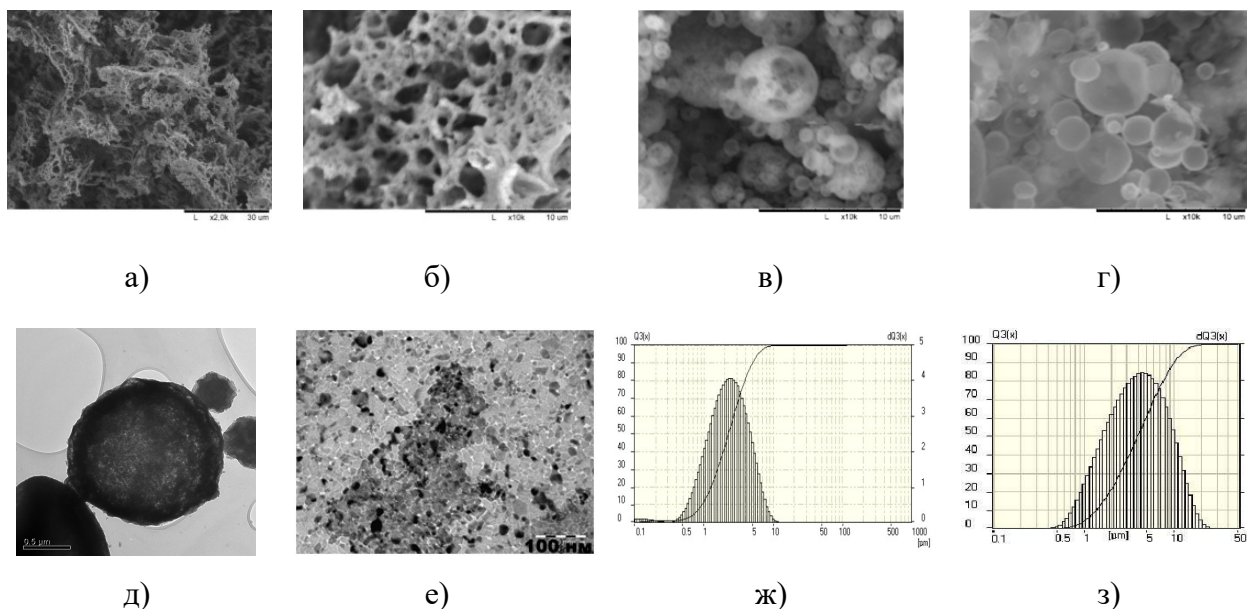


Рисунок 5 – СЭМ и ПЭМ микрофотографии металлизированных микросфер Ni.



На основании проведенных ранее экспериментов установлено, что оптимальной температурой для получения микросфер NiO является 1000 °С. Для проведения экспериментов использовалось различное соотношение восстановителя (NH₂CH₂COOH) и окислителя (Ni(NO₃)₂), равное 0,2; 0,5; 1; 1,6. Электронные микрофотографии полученных образцов представлены на рисунке 6.



а, б – СЭМ глицин-нитратная технология, в, г – СЭМ комбинированная технология ($\varphi=0,2$, $\varphi=1,6$), д, е – ПЭМ комбинированный способ при $\varphi=1$, ж, з – гранулометрический состав без глицина и при $\varphi=1$ соответственно

Рисунок 6 – Микрофотографии образцов.

Было установлено, что использование глицина в качестве добавки приводит к изменению морфологии получаемого продукта по сравнению с микросферами NiO, полученными спрей-пиролизом из чистых ацетата и нитрата никеля: порошок состоит из микросфер размером 0,5-30 мкм, при этом медиана объемного распределения смещается с 2,5 к 5 мкм (рисунок 6 ж, з). Можно предположить, что увеличение диаметра микросфер связано с процессом вспенивания реакционной смеси глицина и нитрата никеля в процессе сушки. При реакции окисления глицина продуктами разложения нитрата происходит выделение большого количества тепла и отходящих газов, приводящих к получению частиц с большим количеством открытых пор (рисунок 6 в, г). При этом весь внутренний объем сферы занят пористой структурой, которая формируется за счет взаимодействия глицина с нитратом никеля, что указывает на прохождение реакции разложения солей одновременно во всем объеме частиц. При увеличении φ в интервале 0,2-1,6 наблюдается увеличение среднего диаметра микросфер, и их форма становится все более неправильной. ПЭМ-микрофотографии позволяют оценить диапазон размеров наночастиц, составляющих стенки микросфер, в 10-20 нм (рисунок 6 е).

В случае использования комбинированного метода синтеза значения S_{y0} проходят через максимум при $184 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\varphi=1$. Более низкие значения S_{y0} , по-видимому, связаны с неполным разложением глицина и солей никеля в ходе синтеза.

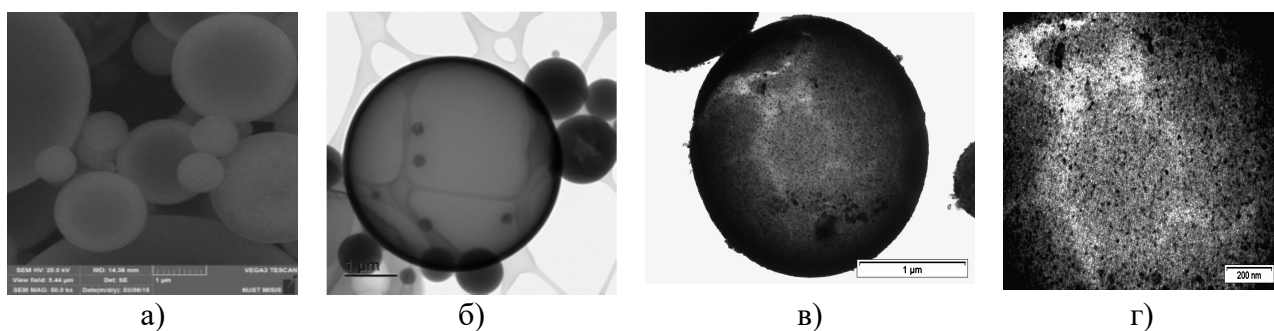
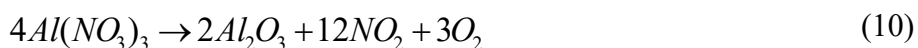
Использование комбинированного способа синтеза, включающего использование добавок глицина, позволяет получать при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\varphi=1$ микросферы с увеличенным в 2 раза диаметром по сравнению с чистыми солями в качестве прекурсоров, при этом микросферы состоят из более дисперсных (5-10 нм по сравнению с 10-20 нм) наночастиц никеля, локализованных по всему объему микросфер. Таким образом, экспериментальные результаты исследования характеристик дисперсности образцов NiO, синтезированных методом спрей-пиролиза из ацетата и нитрата никеля, а также комбинированием глицин-нитратной технологии и спрей-пиролиза, показали хорошую сходимость с предложенной ранее моделью формирования полых наноструктурных микросфер в процессе синтеза методом спрей-пиролиза. Проведен анализ влияния температуры, концентрации и добавок глицина на размерные и морфологические характеристики продукта в ходе синтеза методом ультразвукового спрей-пиролиза. Оптимизированы условия синтеза полых наноструктурных микросфер NiO и Ni, обеспечивающие получение однофазных продуктов. Показана возможность регулирования микроструктурных параметров порошковых материалов: распределения частиц по размерам, толщины стенки и среднего размера частиц, составляющих стенки микросфер.

В пятой главе продемонстрированы серии экспериментов, позволяющих установить возможность синтеза различных двухкомпонентных полых микросфер заданного химического и фазового состава с использованием метода ультразвукового спрей-пиролиза: оксидных Al_2O_3 , шпинельных NiFe_2O_4 , металлооксидных Ni:MoO_2 , $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ и металлических Ni_3Fe . В качестве одного из материалов был выбран оксид алюминия, широко использующийся в качестве компонентов материалов огнестойких покрытий, а также в качестве носителя для металлов-катализаторов.

Образцы Al_2O_3 получали в соответствии с реакцией (10) в интервале температур 700-1200 °С с шагом 100 °С путем пиролиза ультразвуковых аэрозолей 10 % раствора нитрата алюминия.

По результатам рентгенофазового анализа и методом электронной микроскопии было показано, что полученные образцы Al_2O_3 представляют собой полые микросферы и являются рентгеноаморфными. Распределение микросфер оксида алюминия по размерам описывается интервалом 0,5-20 мкм с медианой среднего объемного распределения в районе 5 мкм.

С целью перевода аморфной структуры частиц в кристаллическую и удаления остаточной соли проводился дополнительный отжиг полученных порошковых образцов в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 30 минут. Методом рентгенофазового анализа было показано, что в ходе термообработки происходило формирование кристаллической структуры в объеме стенок полых микросфер оксида алюминия, что было подтверждено данными ПЭМ (рисунок 7).



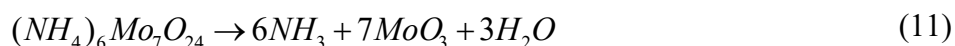
а – СЭМ, б – ПЭМ до прокаливания, в, г – ПЭМ после прокаливания

Рисунок 7 – Микрофотографии образцов Al_2O_3

Металлооксидные соединения Ni:MoO_2 и $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ являются перспективными для замены традиционно используемых катализаторов на основе платины и палладия в реакциях гидрирования ненасыщенных связей углеводородов.

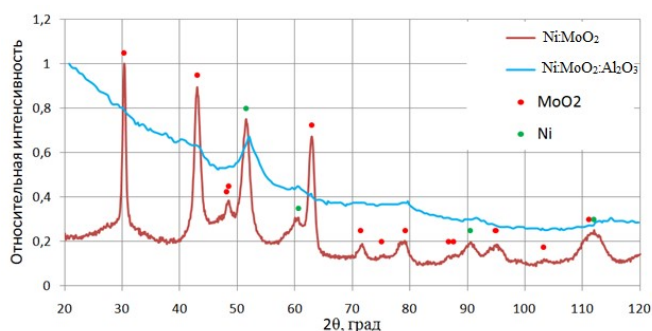
Образцы системы Ni-Mo-O были синтезированы методом спрей-пиролиза при температуре 800 °С, при этом в ходе пиролиза протекали химические реакции в соответствии с уравнениями (8), (10) и (11). Соотношение Ni:Mo в исходном растворе

рассчитывалось как 2:3 для Ni:MoO₂, а соотношение Ni:MoO₂ к Al₂O₃ составляло 25:75 % по массе. После спрей-пиролиза проводили восстановление полученных образцов в токе водорода. Оптимальная температура восстановления была выбрана по результатам термогравиметрических исследований и составляла 500 °С. В процессе восстановления происходила металлизация NiO и восстановление MoO₃ до MoO₂, в соответствии с уравнениями (12), (13):

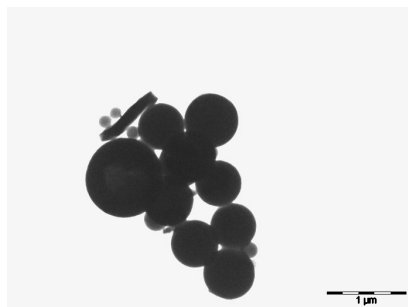


На рентгенограмме восстановленного образца Ni:MoO₂ идентифицируются фазы MoO₂ и Ni (рисунок 8 а). По результатам рентгенофлуоресцентного анализа оценили соотношение никеля и молибдена в образце, которое составило 25:75 % по массе. На рентгенограмме образца Ni:MoO₂:Al₂O₃ фиксируется аморфное гало, связанное со значительным содержанием рентгеноаморфного Al₂O₃ в образце, в связи с чем фазовый анализ образца Ni:MoO₂:Al₂O₃ не представляется возможным.

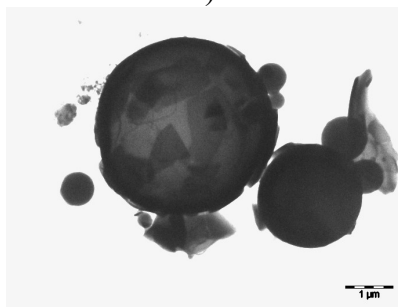
Микроструктура образцов Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃ представлена полыми микросферами с размерами 0,5-7 мкм. Как видно из микрофотографий, стенки микросфер состоят из более мелких частиц размером порядка 40 нм. На рисунке 8 б, в, г представлены микрофотографии образцов Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа.



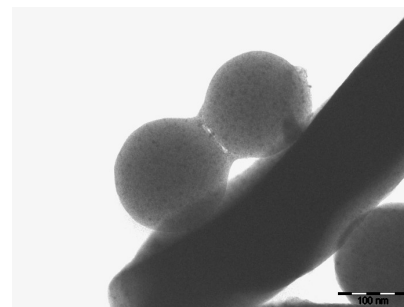
а)



б)



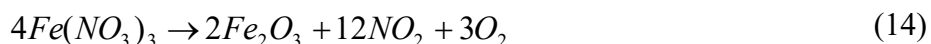
в)



г)

Рисунок 8 – а – результаты рентгенофазового анализа образцов Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃, б, в, г – ПЭМ-микрофотографии образца Ni:MoO₂:Al₂O₃

Наноструктурные порошки пермаллоя Ni_3Fe представляют особый интерес с точки зрения практического использования благодаря широкому применению в качестве магнитомягкого материала. Образцы Ni_3Fe получали спрей-пиролизом раствора смеси солей нитрата никеля (II) и нитрата железа (III) при температуре 1000 °С, разлагающихся в реакторе в соответствии с уравнениями (8) и (14). Состав исходных продуктов рассчитывался на конечное соотношение металлов $\text{Ni:Fe}=3:1$. После пиролиза проводили металлизацию образцов в атмосфере водорода при температуре 450 °С, выбранную на основе данных термогравиметрического анализа:



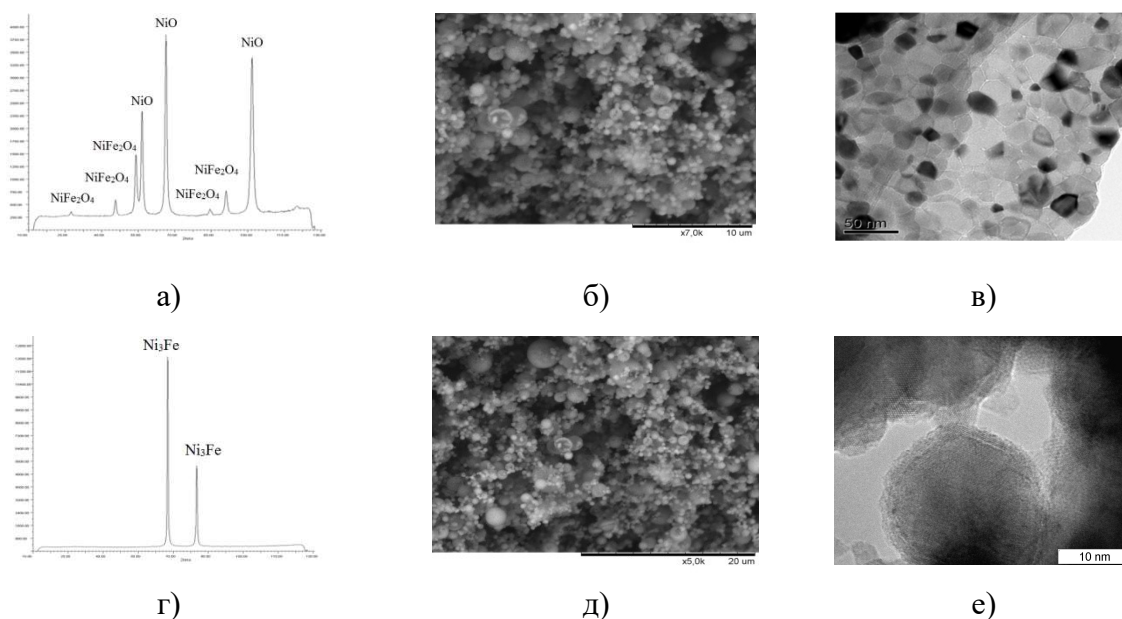
Как видно на рисунке 9 а, д, до восстановления образец состоит из двух фаз: шпинели NiFe_2O_4 и NiO . После восстановления в образце присутствует только фаза Ni_3Fe .

По данным анализа положения пиков большеугловых линий был определен период решетки образца Ni_3Fe , который составил $a=3,5519 \text{ \AA}$. Табличное значение параметра решетки для фазы Ni_3Fe составляет $3,5522 \text{ \AA}$, что подтверждает образование фазы Ni_3Fe .

По данным электронно-микроскопического анализа частицы до восстановления представляют собой полые микросферы размерами порядка 0,5-7 мкм (рисунок 9). С использованием ПЭМ установлено, что стенки микросфер состоят из частиц с размерами порядка от 10 до 30 нм (рисунок 9 в). После восстановления происходит увеличение размера наночастиц, составляющих стенки микросфер, до 30-60 нм.

Величина удельной поверхности исходного образца NiFe_2O_4 составила $97 \text{ м}^2/\text{г}$, что при пересчете на диаметр частиц составляет примерно 10 нм. После восстановления удельная поверхность образца составила $21 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует 33 нм. Рентгеноструктурный анализ восстановленного образца Ni_3Fe показал, что средний размер ОКР составляет примерно 25 нм.

В таблице 2 представлены характеристики микросфер различного состава, полученных методом спрей-пиролиза. Установлено, что фазовый состав микросфер оксида никеля не зависит от исходного реактива. Образцы микросфер оксида алюминия являются рентгеноаморфными. Их элементный анализ показал соотношение Al к кислороду как 46:54 % по массе. Соотношение фаз в образце Ni:MoO_2 составляет 25 % никеля и 75 % диоксида молибдена, что соответствует заданному составу.



а, г – фазовый анализ NiFe_2O_4 и Ni_3Fe , б, д – СЭМ-микрофотографии NiFe_2O_4 ,
в, е – ПЭМ-микрофотографии Ni_3Fe .

Рисунок 9 – Результаты фазового и анализа морфологии образцов NiFe_2O_4 и Ni_3Fe .

Образец $\text{Ni}:\text{MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ демонстрирует соотношение $\text{Ni}:\text{Mo}=20:80$. Фазовый состав образца Ni_3Fe показал присутствие только одной фазы – Ni_3Fe . Размер ОКР для микросфер, полученных из нитрата никеля, несколько больше, чем для микросфер, синтезированных из ацетата никеля и смеси нитрата никеля с глицином. Размер ОКР для образцов, полученных из глицина и нитрата никеля, находится в интервале 5-10 нм. Для образца $\text{Ni}:\text{MoO}_2$ размер ОКР составил 17 и 9 нм для фаз Ni и MoO_2 соответственно. Размер ОКР для образца Ni_3Fe составил 25 нм. Распределение микросфер по размерам для всех составов находится в интервале 0,5-7 мкм, за исключением полученных из смеси нитрата никеля и глицина, для которых оно несколько шире, чем для других микросфер. Максимум распределения микросфер для всех образцов приходится на значение 2 мкм, а для образца, полученного из смеси глицина и нитрата никеля, максимум смещается до значения 5 мкм. Размер частиц, составляющих стенки микросфер для оксида никеля, полученного из ацетата никеля (7-14 нм), несколько меньше, чем для образца, полученного из нитрата никеля (30-60 нм), и для образца, полученного из глицина и нитрата никеля (20-30 нм). В случае микросфер Al_2O_3 , $\text{Ni}:\text{MoO}_2$, $\text{Ni}:\text{MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, размер частиц составляет 10-20 нм. Для микросфер Ni_3Fe размер частиц находится на уровне 20-50 нм.

Таким образом, в ходе работы были подобраны оптимальные условия синтеза полых наноструктурных микросфер на основе NiO , Al_2O_3 , $\text{Ni}:\text{MoO}_2$, $\text{Ni}:\text{MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 и Ni_3Fe .

Таблица 2 – Сравнительные характеристики микросфер различного состава

Образец		NiO			Al ₂ O ₃	Ni:MoO ₂	Ni:MoO ₂ :Al ₂ O ₃	Ni ₃ Fe
		Исходный реактив						
		АЦ	НТ	НТ+ГЛ				
ЭЛ, % по массе		–	–	–	O – 54 Al – 46	Ni – 25 Mo – 75	Ni – 20 Mo – 80	–
ФС, % по массе		NiO	NiO	NiO	РА	48 Ni+ 52 MoO ₂	РА	Ni ₃ Fe 100
D _{ОКР} , нм		7	6-26	5-10	–	Ni – 17 MoO ₂ – 9	–	25
ГР	ИР, мкм	0,5-7	0,5-7	0,5-20	0,5-20	0,5-7	0,5-7	0,5-7
	МР, мкм	2	2	5	2	2	2	2
РСТ, нм		7-14	30-60	20-30	10-20	10-20	10-20	20-50

ЭЛ – Элементный состав

ФС – фазовый состав

D_{ОКР} – Размер ОКР

ГР – Гранулометрический состав

МР – Максимум распределения

ИР – Интервал распределения

РА – Рентгеноаморфный

РСТ – размер частиц, составляющих стенки микросфер

АЦ – ацетат никеля

НТ – нитрат никеля

НТ+ГЛ – нитрат никеля + глицин

Проведенные исследования микроструктурных параметров сложных оксидных, металлооксидных и металлических микросфер, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза, показали возможность использования этого метода для синтеза различных многокомпонентных наноструктурных порошковых материалов.

В **шестой главе** представлены результаты анализа направлений практического использования разработанных наноструктурных порошковых систем. В частности, были исследованы перспективы использования оксидных и металлических полых микросфер NiO и Al₂O₃ в качестве наполнителей для красок и полимеров.

При создании красок, при замешивании пигмента-наполнителя в жидкую матрицу, возникают проблемы с равномерным распределением материала наполнителя по объему органической матрицы, в частности, в атриторах валкового типа, возможно комкование пигмента.

Основными параметрами, влияющими на процесс гомогенизации пигмента по объему органической матрицы, являются дисперсность пигмента, его плотность, использование модификаторов, а также параметры атриторных устройств, такие как скорость вращения валков и расстояние между валками. Расстояние между валками в атриторе (краскотерке) составляет около 20 мкм.

При использовании в качестве пигментов специального назначения порошков микросфер распределение порошка по объему матрицы значительно упрощается за счет их поллой структуры и отсутствия агломерации частиц. Гранулометрический состав микросфер лежит в интервале 0,5-10 мкм, что соответствует расстоянию между валками в

краскотерке. Полая структура микросфер способствует снижению веса частиц и поддержанию стабильности суспензии. Использование порошков полых микросфер позволяет снизить количество используемого материала и сократить время перетирания. На основании проведенных экспериментов по получению высоковязких красящих материалов был сделан вывод, что порошки полых наноструктурных микросфер, в частности NiO, весьма перспективны для использования в качестве пигментов. Анализ диспергирования полых наноструктурных микросфер NiO по объему органической матрицы высоковязких красок показал сокращение времени обработки красок на 30 % и снижение износа валков краскотерок на 25 %.

В рамках работы была показана перспективность использования полых наноструктурных микросфер Al_2O_3 в качестве наполнителя для изготовления композиционных изделий медицинского назначения из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Для анализа поведения полых микросфер оксида алюминия в биологических средах проводились санитарно-химические и токсикологические исследования с целью проверки соответствия требованиям, предъявляемым к материалам и изделиям, предназначенным для использования в эндопротезировании.

Результаты санитарно-химических исследований полых наноструктурных микросфер Al_2O_3 в условиях аггравации ($K=10$) показали, что значения интегральных параметров (pH , ΔpH , ΔV), а также наличие примесей Al, Zn, Fe и Cu, не превышают допустимые значения. Значение оптической плотности вытяжек Al_2O_3 превышает допустимое значение, что может быть обусловлено наличием в вытяжках частиц Al_2O_3 размером менее 0,8 мкм, и в условиях аггравации ($K=10$) не является отрицательной характеристикой материала.

Анализ токсичности показал значения гемолиза «*invitro*» $0 \pm 0,02$ % при максимально допустимом значении 2 % на изолированных эритроцитах кролика. Значение индекса цитотоксичности составило 37 % при допустимом интервале 70-120 %. Результаты острого токсикологического исследования на белых мышах не выявили летальных случаев и признаков интоксикации при инъекции вытяжки микросфер Al_2O_3 . Отклонений массы тела и органо-соматических показателей не выявлено.

В качестве заключения можно сказать, что порошок полых микросфер оксида алюминия не токсичен и отвечает требованиям для создания материалов медицинского назначения.

Механические испытания композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием микросфер Al_2O_3 демонстрируют повышение микротвердости композитов по сравнению с чистым

сверхвысокомолекулярным полиэтиленом в два раза при добавлении 1 % по массе. Также наблюдается постепенный рост предела прочности с увеличением содержания микросфер оксида алюминия. Добавка 1 % по массе приводит к увеличению модуля Юнга в 1,4 раза. При добавлении 1 % по массе микросфер наблюдается повышение предела прочности и ударной вязкости композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Таким образом, показана возможность практического применения полых наноструктурных микросфер, синтезированных методом спрей-пиролиза.

Выводы

1 Разработаны основные научно-методические подходы регулирования морфологии, дисперсности и пористости наноструктурных порошковых материалов, получаемых методом ультразвукового распылительного пиролиза (спрей-пиролиза) водных растворов солей металлов, путем варьирования ключевых параметров синтеза (температура пиролиза, концентрация раствора и состав соли, наличие добавок).

2 Установлены закономерности формирования под действием высокочастотных ультразвуковых воздействий аэрозолей водных растворов солей в зависимости от концентрации соли в интервале 5-35 % по массе и частоты работы ультразвукового генератора в интервале 1-3 МГц.

3 Установлены последовательности превращений при формировании полых наноструктурных микросфер NiO из исходной капли распыленного солевого раствора и последующего их восстановления до металла, а также закономерности изменения морфологии получаемых полых наноструктурных микросфер никеля, связанные с увеличением среднего размера структурных элементов, составляющих стенки полых микросфер, с 10-20 до 30-60 нм и появлением пор на поверхности микросфер при сохранении неизменным их внешнего диаметра.

4 Предложены модельные представления, описывающие процесс формирования наноструктурных частиц из капель растворов солей металлов в ходе синтеза методом спрей-пиролиза, на основе полученных экспериментальных данных анализа микроструктуры и физико-химических характеристик образцов показана адекватность модельных представлений и возможность регулирования структурных параметров микросфер (диаметр, толщина стенок, средний размер областей когерентного рассеяния) путем изменения условий синтеза.

5 Показана эффективность использования метода спрей-пиролиза для синтеза различных одно- и двухкомпонентных порошковых систем на основе полых наноструктурных микросфер; определены температурные интервалы превращений,

позволяющие определять оптимальные условия формирования микросфер на основе Al_2O_3 , NiFe_2O_4 , Ni:MoO_2 , $\text{Ni:MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ni_3Fe .

6 Показана перспективность использования полученных микросфер на основе NiO в качестве пигмента специального назначения для высоковязких красок, используемых в сфере защиты документов.

7 Предложено использование порошка полых микросфер оксида алюминия в качестве наполнителя для сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ, предназначенного для изготовления материалов медицинского назначения.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1 **Юдин А.Г.** Использование ультразвуковых воздействий в процессах получения наноструктурных порошков оксида никеля, Лысов Д.В., Кузнецов Д.В., Юдин А.Г., Муратов Д.С., Левина В.В., Рыжонков Д.И. Российские нанотехнологии 2010. № 7-8. Стр. 45-47.

2 **A.G. Yudin** Preparation of nickel oxide nanostructured powders under the action of ultrasound, D.V. Lysov, D.V. Kuznetsov, A.G. Yudin, D.S. Muratov, V.V. Levina, D.I. Ryzhonkov, Nanotechnologies in Russia 2010 Aug, T. 5. Стр. 7-8.

3 **Юдин А.Г.** Влияние состава исходного раствора на морфологию наночастиц оксида никеля, получаемых методом пиролиза аэрозолей, А.П. Белослудцев, Д.В. Кузнецов, Д.В. Лысов, **А.Г. Юдин**, С.Э. Кондаков. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012 Т. 53. № 5. Стр. 339-343.

4 **Юдин А.Г.** Исследование морфологии и структуры дисперсных никель-молибденовых порошков, полученных разными методами, Д.В. Лейбо, Д.В. Кузнецов, Д.С. Муратов, **А.Г. Юдин**, ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ. 2012. Т. 53. № 6.

5 **A.G. Yudin** Synthesis of five metal based nanocomposite *via* ultrasonic high temperature spray pyrolysis with excellent antioxidant and antibacterial activity K. Gopalu, **A.G. Yudin**, M. Jagayhambal, A.R. Mandal, N.V. Minh, A.A. Gusev, E. Kolesnikov and D. Kuznetsov, RSC Adv., (2016). P. 1-6.

6 **A.Yudin** Synthesis of hollow nanostructured nickel oxide microspheres by ultrasonic spray atomization, **A. Yudin**, N. Shatrova, B. Khaydarov, D. Kuznetsov, E. Dzidziguri, J.P. Issi, Journal of aerosol science 98 (2016). P. 30-40.