

На правах рукописи



Халиуллин Шамиль Минуллович

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТАЦИРКОНАТОВ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ В
РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН
(ИХТТ УрО РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук,
заведующий лабораторией химии
соединений редкоземельных элементов
Журавлев Виктор Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Анимица Ирина Евгеньевна**,
доктор химических наук, профессор
кафедры физической и неорганической химии,
ИЕНиМ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»

Московских Дмитрий Олегович,
кандидат технических наук, научный сотрудник
НИЦ «Конструкционные керамические
наноматериалы» ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС»

Ведущая организация: ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения РАН

Защита состоится 8 декабря 2017 года в 12:00 часов на заседании
диссертационного совета Д 004.004.01 на базе ФГБУН Института химии
твердого тела Уральского отделения РАН (ИХТТ УрО РАН) по адресу: 620990,
Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
УрО РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>

Автореферат разослан «__»2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Т. В. Дьячкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Актуальность работы связана с необходимостью разработки новых энергосберегающих технологий синтеза простых и сложных оксидных соединений, позволяющих получать нано- и субмикронные функциональные материалы с минимальными экологически опасными выбросами. Комплекс приемов синтеза, в котором используются окислительно-восстановительные реакции между неорганическими окислителями и органическими восстановителями-комплексонами отвечает этим требованиям. Их наиболее распространенный вариант был впервые описан индийскими учеными J. J. Kingsley и K. C. Patil в 1988 году и впоследствии получил название Solution Combustion Synthesis (SCS) или синтез в реакциях горения. Иногда этот метод относят к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС). Значительный вклад в теорию и синтеза в реакциях горения внес А.С. Мукасян.

В основе метода лежит экзотермическая окислительно-восстановительная реакция взаимодействия компонентов реакционного раствора, содержащего нитраты металлов и органический восстановитель (глицин, мочевины, лимонная кислота, поливиниловый спирт и другие). Основные преимущества данного метода – гомогенность смешения исходных компонентов на молекулярном уровне и формирование активных прекурсоров при горении формирующихся ксерогелей.

Однако, несмотря на широкое применение данного метода синтеза для получения новых функциональных материалов, практически не изучены факторы, определяющие такие важные технологические параметры как температура возгорания реакционной смеси ($T_{возг}$), максимальная температура горения ($T_{макс}$), а также время горения ($t_{гор}$). Теоретический анализ в подавляющем большинстве работ ограничен расчетом адиабатических температур реакций. Но расчётные значения адиабатических температур горения нитратов металлов с органическим топливом, значительно превышают

измеренные значения температур реакций. А подмена максимальной температуры горения в реакторе на адиабатическую температуру приводит авторов статей к неправильному выводу о возможности получения кристаллических монофазных сложных оксидов в одностадийном процессе синтеза методом горения, хотя длительность последнего не превышает нескольких десятков секунд.

Синтезу простых и сложных оксидов методом горения посвящены многочисленные публикации, но в них не установлены факторы, определяющие интенсивность (скорость горения), фазовый состав и морфологию полученных продуктов. Экспериментальный и теоретический анализ синтеза оксидных неорганических материалов в реакциях горения необходим как для управления свойствами полученных материалов, так и для понимания возможностей метода.

В качестве модельных объектов для исследования были взяты цирконаты щелочноземельных металлов, $MZrO_3$, ($M = Ca, Sr, Ba$). Вследствие высокой температуры плавления, химической стабильности и относительно небольшой плотности эти соединения используются как термобарьерные материалы. Керамические материалы на основе $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) обладают хорошими диэлектрическими свойствами, поэтому активно применяются в качестве электроизоляционных материалов и в производстве керамических конденсаторов. Нанокристаллические порошки цирконатов кальция, стронция и бария служат основой для создания новых катализаторов. Кроме того все перечисленные выше соединения проявляют свойства ионных проводников и являются основой для создания твердых электролитов с протонной проводимостью в устройствах водородной энергетики. Синтез перовскитов $MZrO_3$, ($M = Ca, Sr, Ba$), рассмотрен в многочисленных исследованиях, однако оптимальные условия их получения в рамках эффективного и экологичного метода SCS остаются неразработанными. Интенсификация процессов их получения в лабораторных условиях необходима для разработки технологии промышленного производства.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с планами ФГБУН ИХТТ УрО РАН по госзаданию и в рамках следующих проектов:

- проект отделения химии и наук о материалах РАН № 12-Т-3-1003 «Новые полифункциональные композиционные и нано- керамики: синтез, свойства, моделирование» на 2012–2014 годы;
- проект по Программе Фундаментальных исследований УрО РАН № 0397-2015-0012 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» на 2015–2017 годы.
- договор о научно-техническом сотрудничестве с АО ОКБ Новатор №125-2016-НТС « Разработка состава и технологии изготовления термобарьерных керамик».
- договор с ОАО «Региональный инжиниринговый центр» № 037-2017-НТС « Разработка и изготовление тугоплавких многослойных керамик с помощью аддитивных технологий».

Цель работы

Целью исследования является установление закономерностей процесса синтеза цирконатов щелочноземельных металлов, $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), в реакциях горения с применением экспериментальных и теоретических методов.

Задачи диссертационной работы

- установление закономерностей влияния соотношения топливо/окислитель (φ) в исходных растворах $H_2O - M(NO_3)_2 - ZrO(NO_3)_2 - \varphi NH_2CH_2COOH$ ($M = Ca, Sr, Ba$) на температуры возгорания, $T_{возг}$, и максимальные температуры, $T_{макс}$, в открытом реакторе;
- изучение состава исходящих газов в реакциях синтеза горением при различных содержаниях органического восстановителя (глицина);
- теоретический анализ факторов, определяющих тепловые характеристики реакций горения при получении оксидов;
- определение условий, при которых осуществима самоподдерживающаяся реакция синтеза $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) из нитратных растворов с глицином;

- исследование физико-химических свойств синтезированных продуктов $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), полученных в реакциях горения.

Научная новизна

- Впервые систематически экспериментально исследованы условия синтеза $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) в реакциях горения из нитратных растворов с глицином в диапазоне $0,6 \leq \varphi \leq 1,5$;
- Введено понятие температурного эффекта адиабатической реакции горения $\Delta T_{ад}$ и максимального температурного эффекта $\Delta T_{макс}$ горения нитратных растворов с органическим топливом в реальном реакторе;
- Определены минимальные значения φ , при которых осуществима самоподдерживающаяся реакция горения при нагревании нитратных растворов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и цирконила азотнокислого с глицином;
- Исходя из теоретического анализа экспериментальных полученных данных предложены уравнения:
 - для вычисления максимального значения температурного эффекта реакции горения в зависимости от $\Delta\varphi$ ($\Delta\varphi = \varphi - 1$);
 - для определения предельного значения температурного эффекта реакции горения в открытом реакторе;
- Впервые установлены причины закономерного появления максимума на зависимости $\Delta T_{макс}(\varphi)$ в реакциях SCS: его возникновение обусловлено излучением с открытой поверхности реактора в процессе горения.

Теоретическая и практическая значимость работы

Представленная работа вносит определенный вклад в теорию процессов синтеза методом SCS в условиях реального реактора. Полученные результаты позволяют дать теоретическое объяснение разнообразию получаемых результатов, зависящих от содержания топлива, химической природы химических соединений, условий синтеза и др. Выполнены теоретические расчеты термодинамических характеристик процесса горения.

Результаты исследования условий синтеза цирконатов кальция, стронция и бария в реакциях горения, характера фазообразования, морфологии и дисперсности получаемых соединений могут быть использованы для регулирования механических, электрических и других свойств керамик и композитов на их основе.

Практическая значимость работы состоит в развитии и детализации приемов использования SCS для направленного синтеза оксидных функциональных материалов. Для этого:

- Разработана методика априорной оценки (расчета) реальных температур, развиваемых в реакторе при синтезе неорганических соединений методом горения растворов с различными видами восстановителя;
- Новые теоретические сведения, полученные о процессах горения модельных систем $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), позволили автору выделить основные факторы, определяющие формирование оксидов в реакциях горения. К таким инструментам относятся количество реагентов в реакторе, площадь излучаемой поверхности и параметр φ .
- Полученные данные по взаимосвязи характеристик и свойств цирконатов кальция, стронция и бария с условиями синтеза могут быть использованы при получении керамики и композитов на их основе.

Методология и методы исследования

Общая методология экспериментальных исследований состоит в нахождении взаимосвязи «состав $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) – соотношение топливо/окислитель (φ) – время горения, температура возгорания и максимальная температура горения – структура и морфология – свойства». Методология теоретических исследований заключается в установлении взаимосвязи состав $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) – соотношение топливо/окислитель (φ) – температурный эффект, в теоретическом анализе факторов изменения температурного эффекта и теоретическом анализе условий осуществления самоподдерживающейся реакции горения из нитратных растворов с глицином при синтезе $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$). Синтез порошков $MZrO_3$ проведен методом

SCS в алюминиевом реакторе емкостью 2 дм³. Теоретические расчеты выполнены с помощью программы Excel 2007, а графики построены в программе Origin 7.

Положения выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований процессов получения метацирконатов кальция, стронция и бария в реакциях горения с глицином;
2. Метод измерения максимального значения температурного эффекта, $\Delta T_{\text{макс}}$ реакции синтеза, как меры теплового эффекта экзотермической окислительно-восстановительной реакции горения в реальном реакторе;
3. Теоретическая оценка факторов, определяющих тепловые процессы при синтезе оксидов в реакциях горения с органическим топливом (энтальпия и теплоемкость реагентов и продуктов реакции, масса топлива и получаемого соединения, площадь открытой поверхности реактора, количество исходящих газов).
4. Результаты физико-химических исследований материалов $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), синтезированных в реакциях горения из растворов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы подтверждается комплексным подходом к получению и анализу результатов, использованием современного и специального оборудования, апробацией работы на международных и российских конференциях, семинарах, публикациями в специализированных отечественных и зарубежных научных журналах. По материалам диссертации имеется 17 публикаций: 5 статей в журналах из перечня ВАК, входящих в базы данных РИНЦ и Web of Science, 1 Патент Российской Федерации и 11 публикаций тезисов и докладов в сборниках конференций, семинаров и научных сессий.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в самостоятельном проведении экспериментов, измерений, теоретических исследований, интерпретации полученных результатов, оформлении научных публикаций. Постановка задачи

диссертационного исследования, определение необходимого комплекса работ по процессам горения нитратных растворов с глицином для модельных объектов $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$), а также обсуждения предложенных концепций, методик решения задач и обсуждение полученных результатов проходили совместно с научным руководителем заведующим лабораторией к.х.н. Журавлевым В. Д. и член-корреспондентом РАН Бамбуровым В. Г.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы из 209 наименований. Работа изложена на 178 страницах машинописного текста и содержит 98 рисунков и 19 таблиц.

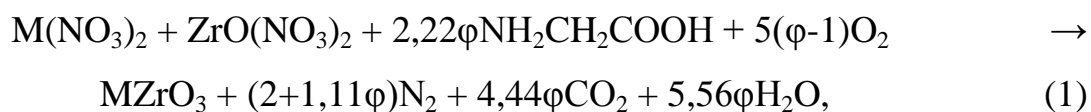
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, описана степень ее разработанности с обозначением проблем, требующих углубленного исследования, приведено обоснование выбора объектов исследования, показана научная новизна, теоретическое и практическое значение работы, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, описана степень достоверности и апробация результатов работы, указан личный вклад автора.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены физико-химические характеристики цирконатов $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) и области практического применения данных материалов. Подробно проанализированы методы получения метацирконатов кальция, стронция и бария, подчеркнуты преимущества и недостатки каждого из методов синтеза. Рассмотрены принципы синтеза оксидов горением из нитратных растворов с органическим топливом. Показано, что SCS является простым, экологичным и эффективным методом для получения неорганических материалов с требуемыми характеристиками. На основе рассмотренных литературных данных произведена постановка задачи.

Во второй главе дана характеристика исходных материалов, используемых для выполнения исследований и приведена методика получения цирконатов щелочноземельных металлов $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$).

Для приготовления реакционных растворов первоначально цирконий углекислый основной водный растворяли в азотной кислоте и получали кислый раствор цирконила азотнокислого, $ZrO(NO_3)_2$. Затем в порциях раствора $ZrO(NO_3)_2$ растворяли эквимолярное количество карбонатов кальция, стронция и бария соответственно. Для предотвращения гидролиза в исходный раствор при необходимости добавляли азотную кислоту. В экспериментах использовали растворы, содержащие в эквиваленте $103,85 \text{ г/дм}^3 \text{ CaZrO}_3$, $118,24 \text{ г/дм}^3 \text{ SrZrO}_3$ и $77,88 \text{ г/дм}^3 \text{ BaZrO}_3$. Аминоуксусную кислоту (глицин) «ч.д.а.» вводили в рабочий раствор непосредственно перед экспериментом. Количество глицина, используемого в качестве топлива, определяли в соответствии с уравнением SCS (1):



Синтез цирконатов щелочноземельных металлов $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) проводили в открытом цилиндрическом алюминиевом реакторе диаметром 15 см и высотой 12 см. В одиночном опыте использовали реакционный раствор, эквивалентный 0,03 г-моля щелочноземельного металла $MZrO_3$, где $M = Ca, Sr, Ba$. Значения φ варьировали от 0,6 до 1,5.

Реактор с раствором ставили на нагретую электрическую панель, мощностью 1 кВт, и выпаривали воду. После формирования в реакторе ксерогеля и достижения им температуры возгорания, T_{6032} , в результате окислительно-восстановительной реакции горения ксерогель превращался в тонкодисперсный и химически неравновесный оксидный прекурсор. Полученные порошки последовательно отжигали в камерной печи при 700, 900 и 1100 °С по 10 часов (2x5 часов) с промежуточными перешихтовками. После окончания отжига образцы охлаждали вместе с печью.

Температурные характеристики процессов горения при синтезе $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) были исследованы с помощью измерительной установки (Рисунок 1).

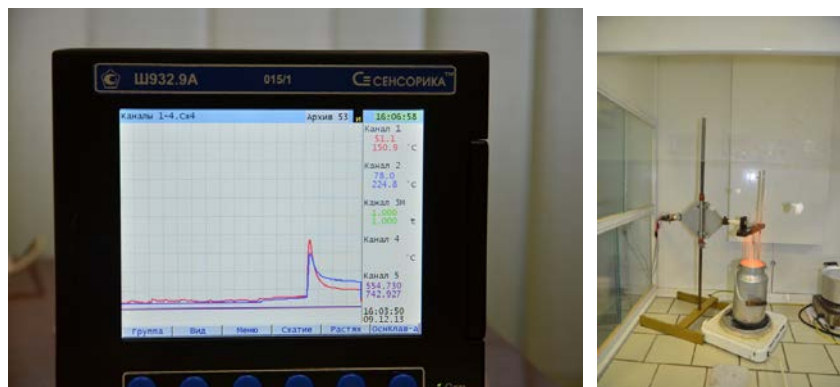


Рисунок 1 – Регистратор видеографический Ш932.9А 29.015/1 (левый снимок) и процесс горения при синтезе $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) в алюминиевом реакторе с внесенными термопарами ТПП (правый снимок)

Дополнительно с помощью пирометра Infrared thermometer testo 835-T2 измеряли максимальные температуры пламени при синтезе $CaZrO_3$, которые фиксировались на поверхности объема полученного в реакторе порошка. Температуры возгорания были измерены в реакторе лабораторный стакан В-1-150 (ГОСТ 23932-90) с количеством реакционного раствора, эквивалентном 0,012 г-моля каждого цирконата с глицином, добавленным в соответствии с φ .

Исследование состава исходящих газов выполнено на примере синтеза цирконата кальция с помощью электронного газоанализатора Testo 350XL. Состав исходящих газов (CO, NO, NO_2) в процессе нагрева, возгорания и горения реакционной смеси в зависимости от φ фиксировали с интервалом 5–15 секунд.

Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в $Cu K_{\alpha 1}$ – излучении с длиной волны 1,54056 Å. Съемку производили по точкам в интервале $2\theta = 20–60$ градусов с шагом съемки $0,05^\circ 2\theta$ и экспозицией 3 секунды на точку. Обработка полученных дифрактограмм была проведена с помощью программы Peak Find v. 1.03. Для идентификации примесных фаз использовали базу данных эталонных рентгенограмм ICDD PDF2 (ICDD, USA, Release 2005).

Удельную поверхность порошков $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) измеряли на приборе СОРБИ 4.1. Дисперсность порошков метацирконатов щелочноземельных металлов измеряли с помощью прибора Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950. Микроструктура полученных порошков метацирконатов щелочноземельных металлов исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390LA.

Для приготовления керамических образцов $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) было проведено изостатическое прессование на ручном лабораторном гидравлическом прессе Emmevi. Образцы имели цилиндрическую форму с диаметром 12 мм и толщиной 1–2 мм. Спекание спрессованных образцов проводили при температурах от 1150 °С до 1500 °С в течение 3–4 часов в камерной печи Naberterm. Измерение плотности спеченных образцов ρ проводили геометрическим методом с помощью микрометра и лабораторных весов с точностью измерений 10^{-4} грамма.

Для измерения высокотемпературной электропроводности керамики $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) к основаниям цилиндрических образцов около 10 мм были припечены платиновые электроды при температуре 1100 °С в течение 2 часов. Измерения электропроводности проводили с помощью иммитансметра GM Instek LCR-819 в диапазоне температур 500–900 °С на частоте 1 кГц методом электрохимического импеданса. Значения активного сопротивления образцов и их емкости в зависимости от температуры фиксировали на частоте 1 кГц.

Исследования теплопроводности керамики метацирконатов кальция, стронция и бария проводили на двух цилиндрических образцах $CaZrO_3$ диаметром 1,27 см с разной плотностью и использовали по одному образцу каждого метацирконата в виде параллелепипеда каждого цирконата, приготовленных шликерным литьем со стороны основания 1,0x1,0 см. Толщина всех образцов составляла 1,7–1,8 мм. Перед измерениями теплопроводности на основания образцов наносили графитовое покрытие

распылением специального спрея. Измерения проводили на приборе Thermal Properties Analyzer - Flashline 5000 from Anter.

В третьей главе представлены результаты исследования условий синтеза метацирконатов кальция, стронция и бария в реакциях горения из нитратных растворов с глицином. Характерный вид температурных профилей для 2-х термопар, приведенный на Рисунке 2, показывает температуру возгорания в ксерогеле в непосредственной близости от дна реактора, фазу выпаривания воды, фронты горения и охлаждения после окончания процесса.

Экспериментально установлено, что при синтезе $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) наблюдаются отличия в зависимости от катиона щелочноземельного металла в реакционной смеси. Во-первых, промежуток времени между превращением ксерогеля в твердую фазу и моментом возгорания уменьшается при переходе от кальция к стронцию. А реакционная смесь с катионами бария возгорается из вязкой полужидкой фазы. Во-вторых, температуры возгорания для каждого типа реакционных растворов вблизи стехиометрии, отношения топливо/окислитель ($\varphi = 1,0$), имеют тенденцию к уменьшению в ряду $Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$. В-третьих, время горения, определенное из температурных профилей как разность между моментами достижения $T_{макс}$ и $T_{возг}$, в режиме

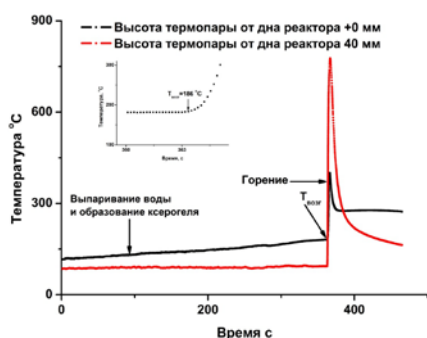


Рисунок 2 – Температурные профили горения при синтезе $CaZrO_3$ при $\varphi = 1,0$

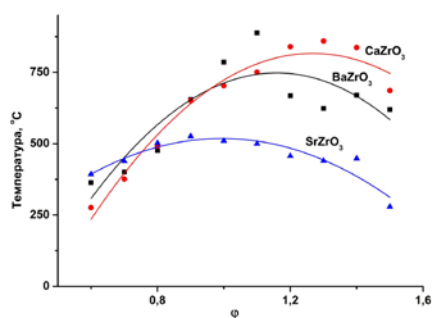


Рисунок 3 – Максимальные температуры горения при синтезе $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$)

объемного горения показывает минимальное значение при синтезе $CaZrO_3$, а максимальное значение – при синтезе $BaZrO_3$.

Экспериментально установлено, что:

- температуры горения от соотношения топливо/окислитель, представленные на Рисунке 3, имеют вид обратных парабол с отличающимися точками экстремумов;
- отклонение от стехиометрии по топливу приводит к увеличению времени горения;
- максимальные температуры в режиме объемного горения, измеренные пирометром примерно на 400 °С выше, чем измеренные термопарами.

Анализом состава исходящих газов подтверждено, что в области окислительного горения, $\varphi < 1$, происходит выделение газов NO и NO₂. В области восстановительного горения зафиксировано выделение CO, обусловленное неполным окислением углерода, присутствующего в глицине (Рисунок 4).

Исследование фазового состава метацирконатов кальция, стронция и бария от соотношения топливо/окислитель, показало, что наиболее оптимальным является синтез при φ , близком к единице. При значительном отклонении от стехиометрии по топливу может появляться примесная фаза стабилизированного диоксида циркония.

В области $\varphi = 1$ порошки метацирконатов имеют наименьшую удельную поверхность и наибольший размер кристаллитов. Наибольшей удельной поверхностью обладают порошки, синтезированные в восстановительном режиме при $\varphi \geq 1,3$. СЭМ исследования и седиментация синтезированных порошков метацирконатов на разных стадиях отжига показали, что средний размер агломератов составляет 2–10 мкм в диапазоне $0,6 \leq \varphi \leq 1,5$. Агломераты в свою очередь состоят из кристаллитов до 100 нм.

Измерение электропроводности керамических образцов MZrO₃ (M = Ca, Sr, Ba), измеренные в диапазоне температур 500–900 °С, показало, что метацирконаты кальция, стронция и бария обладают смешанным ионно-электронным типом проводимости (Рисунок 5). На основании характеристик снятых годографов импеданса доминирующим в поликристаллических

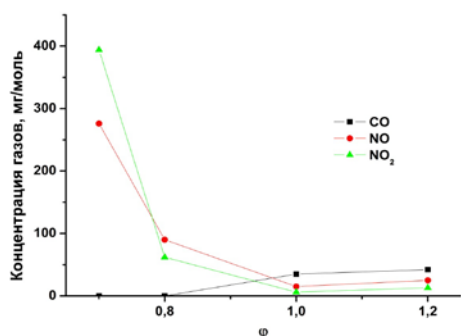


Рисунок 4 – Состав исходящих газов от φ при синтезе CaZrO_3

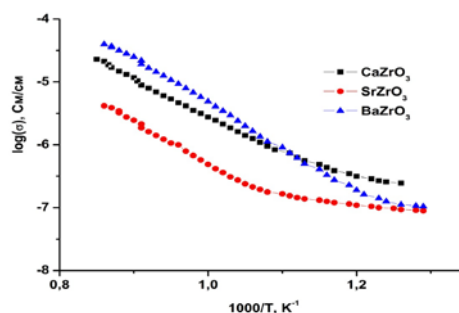


Рисунок 5 – Высокотемпературные электропроводности CaZrO_3 , SrZrO_3 и BaZrO_3 на воздухе

образцах является зернограничное сопротивление. Значения теплопроводности керамики, приготовленной из порошков метацирконатов кальция, стронция и бария синтезированных горением, позволяют сделать вывод о ее пригодности к использованию в качестве термобарьерных покрытий (Рисунок 6).

Четвертая глава посвящена анализу температур в реакциях горения с глицином при получении MZrO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

В связи с тем, что температура возгорания, которая является характеристикой самой системы, зависит от отношения топливо/окислитель и от катиона щелочноземельного металла, присутствующего в реакционном растворе, введено понятие максимального температурного эффекта, $\Delta T_{\text{макс}}$. Величина $\Delta T_{\text{макс}}$ характеризует тепловой эффект реакции в реальном физическом реакторе, достигаемый при определенных значениях φ и массы получаемого соединения. Значения $\Delta T_{\text{макс}}$ для метацирконатов кальция, стронция и бария вычислены как разность между экспериментальной максимальной температурой, и температурой возгорания для конкретных значений φ в диапазоне $0,6 \leq \varphi \leq 1,5$ с шагом 0,1. Экспериментальные значения максимального температурного эффекта не превышают 700 К: для CaZrO_3 $\Delta T_{\text{макс}} = 674$ К при $\varphi = 1,3$; для SrZrO_3 – 378 К при $\varphi = 0,9$ и для BaZrO_3 – 518 К при $\varphi = 1,0$ (Рисунок 7). Характерной чертой параболических зависимостей $\Delta T_{\text{макс}}(\varphi)$ является наличие максимума в диапазоне $\varphi = 0,9$ – $1,3$.

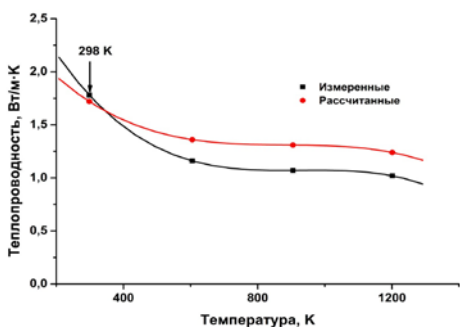


Рисунок 6 – Зависимость теплопроводности CaZrO_3 от температуры

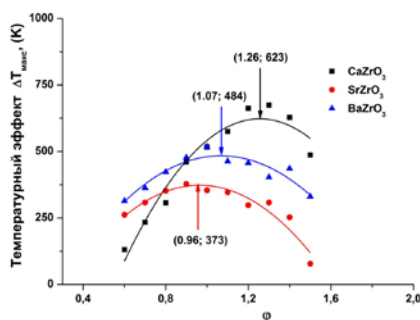
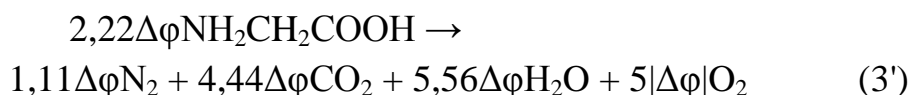
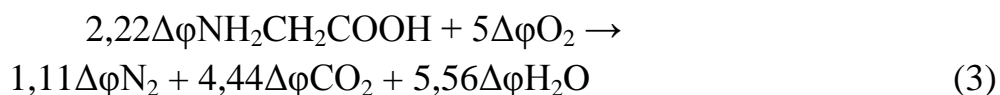
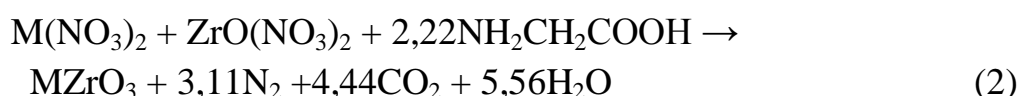


Рисунок 7 – Измеренные значения температурного эффекта реакций SCS MZrO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ΔT_{max} от φ

Анализ факторов, определяющих изменение максимальных температур реакций горения от содержания топлива в реакционном растворе при синтезе метацирконатов кальция, стронция и бария может быть выполнен в рамках первого закона термодинамики, закона Гесса и следствия из него. Для вычислений термодинамических характеристик окислительно-восстановительных реакций в соответствии с уравнением (1) было введена переменная $\Delta\varphi = \varphi - 1$. Тогда для последующих расчетов в силу аддитивности энтальпии уравнение (1) можно условно представить в виде суммы уравнений двух реакций: стехиометрической при $\varphi = 1,0$ или $\Delta\varphi = 0$ (2) и уравнений (3) или (3') при $\Delta\varphi$, отличном от нуля.



В результате полное уравнение первого закона термодинамики SCS процесса при получении m г-моля MZrO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в предположении локального термодинамического равновесия, быстро наступающего в данной системе, можно записать в виде (4):

$$\frac{m}{M} \cdot \Delta H_{\text{реак}}(T_{\text{возг}}) - \frac{m}{M} \cdot \Delta H_{\text{прод}}(T_{\text{макс}}) - \frac{m}{M} \cdot \mu R \Delta T_{\text{макс}} - \sigma T_{\text{макс}}^4 S t_{\text{гор}} = \frac{m}{M} \cdot (\bar{C}_p^{\text{стех}} + \bar{C}_p^{\text{злуч}}) \cdot \Delta T_{\text{макс}}, \quad (4)$$

где M – молярная масса, ΔH – энтальпия, R – универсальная газовая постоянная, μ – число молей газообразных продуктов реакции, σ – постоянная Стефана-Больцмана, S – площадь излучаемой поверхности, $t_{\text{гор}}$ – время горения, $\bar{C}_p^{\text{стех}}$ и $\bar{C}_p^{\text{злуч}}$ – средние изобарные теплоемкости продуктов стехиометрической реакции (2) и реакции (3) или (3') при значении $\Delta\varphi = 1$. Для вычисления теплоемкостей было использовано уравнение Майера-Келли (5) с учетом предельных теплоемкостей.

$$C_p(T) = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T - c \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad . \quad (5)$$

Для понимания причин относительно низких значений $\Delta T_{\text{макс}}$ и выявления факторов, определяющих параболический вид зависимости $\Delta T_{\text{макс}}(\varphi)$, выполнены расчеты $\Delta T_{\text{ад}}$ и $\Delta T_{\text{макс}}$ в различных приближениях: 1) в адиабатическом при стандартных значениях теплоемкостей и энтальпии; 2) в адиабатическом с учетом температурных зависимостей теплоемкостей и энтальпии; 3) с учетом температурных зависимостей теплоемкостей и энтальпии и учетом потерь теплоты на расширение газов; 4) с учетом температурных зависимостей теплоемкостей и энтальпии, с учетом потерь теплоты на расширение газов и излучение Стефана-Больцмана. Решение уравнения (4) без учета излучения Стефана-Больцмана и с его учетом имеют вид (6) и (7):

$$\Delta T_{\text{макс}} = \frac{\bar{C}_p^{\text{стех}}}{\bar{C}_p^{\text{стех}} + \bar{C}_p^{\text{злуч}} \cdot \Delta\varphi + \mu R} \Delta T_{\text{ад.стех}} + \frac{\bar{C}_p^{\text{злуч}} \cdot \Delta\varphi}{\bar{C}_p^{\text{стех}} + \bar{C}_p^{\text{злуч}} \cdot \Delta\varphi + \mu R} \Delta T_{\text{ад.злуч}} \quad (6)$$

$$\Delta T_{\text{макс}} = \frac{\bar{C}_p^{\text{стех}}}{\bar{C}_p^{\text{стех}} + \bar{C}_p^{\text{злуч}} \cdot \Delta\varphi + \mu R} \Delta T_{\text{ад.стех}} + \frac{\bar{C}_p^{\text{злуч}} \cdot \Delta\varphi}{\bar{C}_p^{\text{стех}} + \bar{C}_p^{\text{злуч}} \cdot \Delta\varphi + \mu R} \Delta T_{\text{ад.злуч}} - \frac{\sigma T_{\text{макс}}^4 \cdot S \cdot t_{\text{гор}}}{\frac{m}{M} \cdot (\bar{C}_p^{\text{стех}} + \bar{C}_p^{\text{злуч}} \cdot \Delta\varphi + \mu R)} \quad , \quad (7)$$

где $\Delta T_{ад.стех}$ и $\Delta T_{ад.глиц}$ – температурные эффекты адиабатических реакций (2) и (3) или (2) и (3'), $\mu = 13,11 + 6,11 \cdot \Delta\varphi$ для $\Delta\varphi < 0$ и $\mu = 13,11 + 11,11 \cdot \Delta\varphi$ для $\Delta\varphi \geq 0$. Для расчетов $\frac{m}{M} = 0,03$.

Графические зависимости (Рисунок 8), полученные путем вычисления температурного эффекта для каждого φ по формуле (6) численно-графическим методом не показывают параболических зависимостей и максимумов в исследуемом диапазоне соотношений топливо/окислитель. Исследование решений уравнения (6) методами математического анализа свидетельствует о монотонном возрастании функции $\Delta T_{макс}(\varphi)$ (Рисунок 8). Без учета потерь теплоты на расширение газов вместо $\Delta T_{макс}$ необходимо использовать $\Delta T_{ад}$.

Анализ решения уравнения (7), которое записано для случая с учетом потерь теплоты на излучение Стефана-Больцмана, подтверждает закономерность параболической зависимости $\Delta T_{макс}(\varphi)$ (Рисунок 9) с максимумом в восстановительной области. Значения максимумов на экспериментальных (Рисунок 7) и теоретических (Рисунок 9) зависимостях $\Delta T_{макс}(\varphi)$ неплохо коррелируют между собой. Для реакторов без излучающей поверхности при $\varphi \gg 1$ значение $\Delta T_{макс}$ ограничено пределом (8), вычисленным из формулы (6):

$$\Delta T_{lim} = \frac{\bar{C}_p^{\ddot{a}\ddot{e}\ddot{e}\ddot{o}} \cdot \Delta T_{ад.\ddot{a}\ddot{e}\ddot{e}\ddot{o}}}{\bar{C}_p^{\ddot{a}\ddot{e}\ddot{e}\ddot{o}} + 11,11 \cdot R} \quad (8),$$

Для реакций с глицином его значение составляет $\Delta T_{lim} \approx 1600$ К. Таким образом, даже при оптимальном сбережении тепловой энергии в реакторе, температурный эффект не будет превышать 1600 К.

Еще одной важной характеристикой SCS реакций является минимальное значение φ , при котором возможна самоподдерживающаяся реакция. Его значение находили численным решением уравнения (7) при условии $\Delta T_{макс} > 0$. Результаты расчетов показывают, что реакция SCS CaZrO_3 , SrZrO_3 и BaZrO_3 осуществима, начиная с $\varphi \geq 0,4$; $0,3$; $0,4$ соответственно.

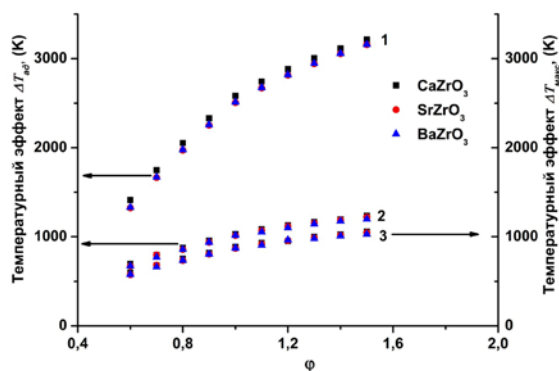


Рисунок 8 – Зависимость ΔT_{ad} и ΔT_{max} для SCS $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) от φ : 1 – расчет из стандартных значений теплоемкостей и энтальпии, 2 – расчет с учетом температурных зависимостей теплоемкостей и энтальпии, 3 – расчет с дополнительным учетом потерь теплоты на расширение газов

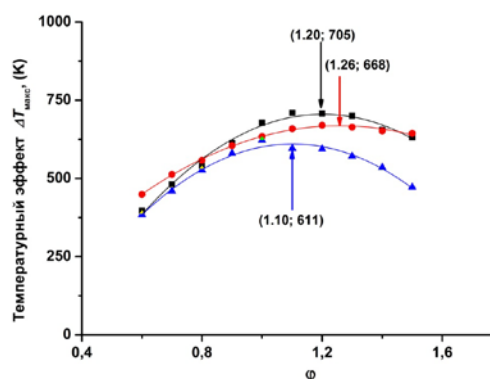


Рисунок 9 – Рассчитанные зависимости температурного эффекта ΔT_{max} от φ

Экспериментальное изучение реакций синтеза метацирконатов $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) в реакциях горения из растворов $H_2O - M(NO_3)_2 - ZrO(NO_3)_2 - \varphi NH_2CH_2COOH$ выявило зависимость температуры возгорания ксерогелей, $T_{возг}$, от соотношения топливо/окислитель (φ). В исследованном диапазоне $0,6 \leq \varphi \leq 1,5$ значения $T_{возг}$ располагаются в трех диапазонах, соответствующих трем режимам горения: тлеющего горения, объемного горения и горения по типу СВС. Температуры возгорания изменяются и зависят от природы метацирконатов. Экспериментально установлено появление максимума на зависимости $\Delta T_{max}(\varphi)$, который для $CaZrO_3$ и $BaZrO_3$ сдвинут в восстановительную область. Максимальные температуры в реакциях синтеза уменьшаются в ряду метацирконатов кальция, бария и стронция, время горения от φ хорошо аппроксимируется параболой с минимумом вблизи стехиометрического отношения топливо/окислитель, $\varphi = 1,0$.

Синтез из реакционных растворов с $\varphi = 1,0$ оптимален для получения максимально монофазных метацирконатов. Для получения максимально плотной керамики с пониженными температурами спекания и для уменьшения зернистости материалов рекомендуется вести синтез в восстановительном

режиме. Синтез при $\varphi = 1,3-1,5$ позволяет получить высокодисперсные и химически активные порошки прекурсоров сложных оксидов. Одна из причин этого явления – неполное сгорание углерода при деструкции органического топлива. Исследование состава исходящих газов при горении ксерогеля (на примере синтеза CaZrO_3) обнаружило, что выделение значительного количества NO_x при $\varphi < 1,0$ практически прекращается при $\varphi = 1,0$. Анализ отходящих газов в восстановительной области указывает на присутствие CO , обусловленное недостатком кислорода в открытом реакторе.

Теоретические расчеты температурного эффекта реакций горения растворов $\text{M}(\text{NO}_3)_2 - \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 - \varphi\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), выполненные по разработанной автором методике, показали, что в следующих приближениях: 1) адиабатическом; 2) с дополнительным учетом температурных зависимостей энтальпии и теплоемкостей; 3) а так же с учетом потерь тепла на расширение газов, значения $\Delta T_{ад}(\varphi)$ и $\Delta T_{макс}(\varphi)$ монотонно возрастают при увеличении φ и не имеют максимума, как на экспериментальной зависимости. Учет температурных зависимостей теплоемкостей и энтальпии, а также потерь теплоты на расширение газов приводят к заметному сближению экспериментального и расчетного температурного эффекта в области $\varphi < 1$. Исследованием на экстремум показана невозможность появления максимума на функциональных зависимостях $\Delta T_{макс}(\varphi)$ без учета излучения с открытой поверхности реактора и $\Delta T_{ад}(\varphi)$.

Дополнительный учет потерь тепловой энергии на излучение вызывает появление точки максимума на теоретических зависимостях $\Delta T_{макс}(\varphi)$ для открытого реактора. Для расчетных и экспериментальных значений $\Delta T_{макс}(\varphi)$ и точек экстремумов наблюдается удовлетворительная сходимость.

Выполненные исследования синтеза в реакциях горения доказывают то, что основными факторами, контролирующими энергетику процессов, дисперсность и химическую активность получаемых соединений,

монофазность, является изменение параметра φ и излучающей поверхности реактора.

Измерения дисперсности, удельной поверхности и исследования СЭМ показали, что синтезированные методом SCS порошки $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) состоят из прочных агломератов неправильной формы микронного размера с размерами кристаллитов 50–100 нм. Кристаллиты минимального размера получают при синтезе в восстановительной области при $\varphi \geq 1,3$, а максимального – вблизи точки стехиометрии, $\varphi = 1,0$.

Электропроводности керамических образцов $BaZrO_3$, $CaZrO_3$ и $SrZrO_3$, измеренные при 900 °С равны $4,0 \cdot 10^{-5}$; $2,5 \cdot 10^{-5}$ и $4,3 \cdot 10^{-6}$ См/см, соответственно. Из анализа годографов определен доминирующий вклад зернограничного сопротивления в полное сопротивление образцов. Теплопроводность керамики $MZrO_3$ ($M = Ca, Sr$) с преобладанием фононной составляющей равна $\sim 1,8$ – $2,5$ Вт/м·К.

Заключение

1. Выполнены термохимические исследования процессов, протекающих при синтезе метацирконатов кальция, стронция из растворов $H_2O - M(NO_3)_2 - ZrO(NO_3)_2 - \varphi NH_2CH_2COOH$ ($M=Ca, Sr, Ba$) в диапазоне $\varphi = 0,6$ – $1,5$. На основе полученных экспериментальных данных установлены закономерности влияния соотношения топливо/окислитель на температуры возгорания и максимальные температуры в реакциях горения в открытом реакторе.
2. Наименьшее количество вредных газов выделяется при синтезе цирконатов $MZrO_3$ ($M = Ca$) в реакциях горения с глицином при $\varphi = 1,0$.
3. Проведено исследование зависимости фазового состава, удельной поверхности и дисперсности метацирконатов от соотношения топливо/окислитель и изучена морфология порошков. Показано, что получение монофазных соединений в реакциях горения требует дополнительной термообработки. Дисперсность получаемых материалов возрастает с увеличением относительного содержания органического топлива в реакционном растворе.

4. Установлено, что экспериментальные зависимости максимального значения температурного эффекта, $\Delta T_{\text{макс}}$, от параметра φ в реальном открытом физическом реакторе имеют вид обратной параболы с максимумом в восстановительной области.
5. Предложена методика теоретического расчета зависимости $\Delta T_{\text{макс}} = f(\Delta\varphi)$ в открытом реакторе, в которой учтены температурные зависимости энтальпии и теплоемкостей с учетом их предельных значений, потери тепловой энергии в реакторе на работу по расширению газов, излучение Стефана-Больцмана и увеличение внутренней энергии продуктов реакции.
6. Расчетами показано, что появление максимума в восстановительной области на зависимости $\Delta T_{\text{макс}}(\varphi)$ обусловлено излучением Стефана-Больцмана с открытой поверхности реактора, а в реальных условиях максимальный температурный эффект реакции горения при синтезе цирконатов кальция, стронция и бария с глицином не будет превышать 1600 К.
7. Теоретически вычисленные минимальные значения φ , при которых возможна самоподдерживающаяся реакция горения при синтезе метацирконатов кальция, стронция и бария составляют $\varphi \geq 0,4; 0,3; 0,4$ соответственно.
8. Показано, что основными инструментами управления процессами горения при использовании метода горения растворов для синтеза оксидных соединений являются тип топлива, отношение топливо/окислитель, изменение открытой поверхности реактора. Полученные данные позволяют сформулировать основные технологические приемы получения керамики сложных оксидов с пониженной температурой спекания, высокой плотности и субмикронным размером зерна.

***Результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях
Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях,
определенных ВАК***

1. Khaliullin, Sh. M. Solution-Combustion Synthesis of $MZrO_3$ Zirconates ($M = Ca, Sr, Ba$) in Open Reactor: Thermodynamic Analysis and Experiment / Sh. M. Khaliullin, V. D., Zhuravlev, V.

- G. Bamburov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2017. – Vol. 26, No. 2. – P. 93-101.
2. Khaliullin, Sh. M. Solution-Combustion Synthesis of Oxide Nanoparticles from Nitrate Solutions Containing Glycine and Urea: Thermodynamic Aspects / Sh. M. Khaliullin, V. D., Zhuravlev and V. G Bamburov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. – Vol. 25, No. 3. – P. 139-148.
3. Khaliullin, Sh. M. Solution-combustion synthesis and electroconductivity of CaZrO_3 / Sh. M. Khaliullin et al. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. – V. 24, No. 2. – P. 83–88.
4. Халиуллин, Ш. М. Синтез CaZrO_3 в реакциях горения с глицином / Ш. М. Халиуллин и др. // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 461, № 4. – С. 418-420.
5. Халиуллин, Ш. М. Синтез субмикронного CaZrO_3 в реакциях горения / Ш. М. Халиуллин и др. // Ядерная физика и инжиниринг. – 2014. – Т. 5, № 4. – С. 346-353.

Патент

Пат. 2509727 РФ, МПК C01G25/02, C0123/053, C01F17/00, B82B1/00, B82Y30/00. Способ получения нанопорошка сложного оксида циркония, иттрия и титана / Журавлев В. Д., Халиуллин Ш. М. Халиуллина А. Ш. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской Академии наук Институт химии твердого тела Уральского Отделения РАН, Общество с ограниченной ответственностью «Электрохим-Инжиниринг» - № 2011154713/05 ; Заявлено 30.12.2011 ; Опубл. : 20.03.2014, Бюл. № 8. – 8 с.

Тезисы и доклады в сборниках конференций, семинаров и научных сессий

1. Халиуллин, Ш. М. Синтез $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ горением растворов с глицином и высокотемпературная электропроводность / Ш. М. Халиуллин, Л. В. Ермакова, В. Г Бамбуров // «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение»: Материалы Всероссийской конференции г. Екатеринбург 20.09.2016. – Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН – С. 325-326.
2. Журавлев, В. Д. Все, что Вы хотели узнать о SCS, но стеснялись спросить / В. Д. Журавлев, В. Г. Бамбуров, Ш. М. Халиуллин «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение»: Материалы Всероссийской конференции г. Екатеринбург 20.09.2016. – Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН – С. 119.
3. Халиуллин, Ш. М. Термодинамический анализ условий синтеза BaZrO_3 в реакциях горения / Ш. М. Халиуллин, В. Г. Бамбуров, В. Д. Журавлев // Материалы XI Международного Курнаковского Совещания по физико-химическому анализу г. Воронеж 27.06.2016.
4. Халиуллин, Ш. М. Синтез неорганических оксидов в реакциях горения / Ш. М. Халиуллин, В. Д. Журавлев., В. Г Бамбуров // Материалы IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» г. Сыктывкар 23.05.2016. – Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО РАН – С. 205-208.
5. Журавлев, В. Д. Анализ адиабатических температур реакций горения нитратов элементов I-IV групп с глицином и мочевиной / В. Д. Журавлев, Ш. М. Халиуллин, В. Г. Бамбуров // Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение» г. Санкт-Петербург 7–11 сентября 2015 года. – Санкт-Петербург, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе – С. 12.
6. Журавлев, В. Д. Синтез композитов $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_3/\text{NiO}$ в реакциях горения / В. Д. Журавлев, Ш. М. Халиуллин, Д. А.Осинкин // Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение» г. Санкт-Петербург 7–11 сентября 2015 года. – Санкт-Петербург, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе – С. 65.

7. Журавлев, В. Д. Solution combustion synthesis and heterogeneous combustion synthesis CaTiO_3 , / В. Д. Журавлев, Ш. М. Халиуллин, Л. В. Ермакова, В. Г. Бамбуров // Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение» г. Санкт-Петербург 7–11 сентября 2015 года. – Санкт-Петербург, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе – С. 140.
8. Халиуллина, А. Ш. Фазообразование в системе Ni-NiO при синтезе по методу горения растворов / А. Ш. Халиуллина, Ш. М. Халиуллин // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» г. Екатеринбург 03.06.2015. – Екатеринбург, Уральский рабочий – 2015. – С. 126-129.
9. Халиуллин, Ш. М. Термодинамические характеристики процессов горения при получении MZrO_3 (M = Ca, Sr, Ba) методом SCS / Ш. М. Халиуллин, В. Д. Журавлев, Л. В. Ермакова, В. Г. Бамбуров // Тезисы докладов 9-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвященного памяти академика Ф.А. Кузнецова г. Новосибирск 30.06.2014. – Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН – С. 42.
10. Журавлев, В. Д. Синтез субмикронного CaZrO_3 в реакциях горения / В. Д. Журавлев, В. Г. Бамбуров, Ш. М. Халиуллин // Сборник трудов конференции НАУЧНАЯ СЕССИЯ НИЯУ МИФИ-2014 г. Москва 27.01.2014. Аннотации докладов: в 3-х томах, О.Н. Голотюк (ответственный редактор). – Москва, МИФИ. – Т. 1. – С. 221.
11. Халиуллин, Ш. М. Физические и электрохимические характеристики керамики $(0,905-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{TiO}_2 \cdot 0,095\text{Y}_2\text{O}_3$, / Ш. М. Халиуллин, А. Ш. Халиуллина, В. Д. Журавлев // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия Твердого тела и функциональные материалы» г. Екатеринбург 06.02.2012. – Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН – С. 200.

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю кандидату химических наук Журавлеву Виктору Дмитриевичу за оказанное внимание к работе, обсуждение полученных результатов и моральную поддержку, а также член-корреспонденту РАН Бамбурову Виталию Григорьевичу за консультации и обсуждение результатов.