

А. А. Таганова<sup>1,2</sup>, Е. А. Бойченко<sup>1,2</sup>, Н. В. Киселев<sup>1,3</sup>, Б. Б. Хайдаров<sup>1</sup>,  
Е. А. Колесников<sup>1</sup>, К. Т. Н. А. Г. Юдин<sup>1</sup>, К. Х. Н. М. А. Викулова<sup>3</sup>,  
К. Т. Н. Н. В. Горшков<sup>3</sup>, К. Т. Н. Д. В. Кузнецов<sup>1</sup>, Д. Т. Н. И. Н. Бурмистров<sup>1,2</sup> (✉)

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Ю. А. Гагарина», г. Саратов, Россия

УДК 621.362:661.874.22

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПОЛЫХ МИКРОСФЕР СОСТАВА NiO И NiO/Ni ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАДИЕНТОВ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Исследовано влияние режимов восстановления полых микросфер оксида никеля, синтезированных методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей, на соотношение оксидной и металлической форм никеля в их структуре. Проведен синтез микросфер из аэрозоля водного раствора нитрата никеля, изучены их состава и морфология. Восстановление микросфер проводили в токе водорода при разных температурах. Соотношение металлического никеля и оксида определяли двумя разными методами: по данным термогравиметрического анализа и методом Ритвельда на основании результатов рентгенофазового анализа. Показано, что доля металлического никеля возрастает при повышении температуры восстановления примерно до 375 °С и далее изменяется незначительно. Определен фракционный состав микросфер.

**Ключевые слова:** полые микросферы, термоэлектрохимические преобразователи тепла, пиролиз ультразвуковых аэрозолей.

### ВВЕДЕНИЕ

**В** современном мире очень широко применяют керамические материалы и изделия. Это обусловлено большой прочностью, значительной долговечностью, декоративностью многих видов керамики, а также распространенностью в природе сырьевых материалов.

Большими перспективами практического применения характеризуются полые микросферы на основе переходных металлов и их оксидов. В частности, они могут применяться как материалы катализаторов в различных реакциях [1–3], как сорбенты органических красителей [4, 5], а наибольшее количество исследований в

области применения микросфер сконцентрировано на создании электродных материалов для аккумуляторов, суперконденсаторов и термоэлектриков [6–10].

Существует много разных методов получения полых микросфер [11]: механическое измельчение, осаждение (precipitation), лиофильная сушка (lyophilization), сублимационная сушка (freeze-drying), распылительная сушка (spray-drying), распылительный пиролиз (spray-pyrolysis), метод сверхкритической жидкости (supercritical fluid) и эмульсионный метод (emulsion-based methods). Метод распылительного пиролиза очень перспективен [12]. Он совмещает в себе удобство лабораторного использования, а также позволяет получать полые микросферы заданного диаметра с узким распределением. Большим достоинством является возможность гибкого управления условиями получения частиц с заданной морфологией. Свойства микросфер, получаемых методом распылительного пиролиза, зависят от широкого спектра факторов, включающих температурный



И. Н. Бурмистров  
E-mail: burmistrov.in@misis.ru

режим [13, 14], а также применение различных органических добавок [15–19] для увеличения удельной поверхности материала, что может повысить адсорбционные свойства и увеличить площадь контакта, повышая эффективность материала.

Для металлических микросфер важными факторами, определяющими эффективность их применения в составе электродных материалов, являются фазовый состав и доля металлической фазы, зависящая от степени восстановления изначально синтезированного порошка микросфер NiO. Цель данной работы — исследование зависимости соотношения металлического Ni и NiO в микросферах, синтезированных методом спрей-пиролиза, от температурного режима восстановления.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для синтеза образцов полых микросфер методом распылительного пиролиза был использован нитрат никеля шестиводный ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (ООО «Вектон», Россия) квалификации ч.д.а. (99,8 % основного вещества). Образцы были изготовлены методом ультразвукового распылительного пиролиза (рис. 1).

Прекурсором для синтеза выступал водный раствор нитрата никеля ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) с содержанием соли 15 мас. %. Подготовленный раствор заливали в емкость ультразвукового генера-

тора, который производит диспергирование с поверхности раствора и создает поток капель, постоянная скорость потока (30 л/мин) поддерживается с помощью воздушного компрессора. В реакторе из кварцевого стекла стабильно поддерживается температура 900 °С.

Из полых микросфер NiO изготавливают металлические микросферы путем его восстановления водородом в секционной печи при 300–400 °С. По окончании процесса восстановления металлические полые сферы пассивируются в токе азота с малым содержанием кислорода.

Морфологию и размеры частиц до и после процесса восстановления исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2) с помощью анализатора Tescan Vega3, (TESCAN, Чехия) с SDD-XMAS (Япония).

Для восстановленных сфер при разных температурах методами ТГА и РФА было определено соотношение никеля, находящегося в форме оксида и металла. Термогравиметрический анализ проводили на приборе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, США) в атмосфере воздуха. Эксперимент включал в себя нагревание образца от 25 до 1000 °С со скоростью 10 град/мин (рис. 3, а). Использовали многогоразовые тигли из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тигли заполнялись на 0,3 высоты, исходные массы образцов варьировались от 5,1250 до 5,7150 мг.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ARL X'TRA фирмы Thermo Scientific (Швейцария) с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,15412$  нм) в диапазоне углов  $2\theta$  (5–90 град). Использована геометрия измерений Брэгга – Брентано, пошаговый режим сканирования (шаг 0,02 град) со скоростью 1,2 [20]. Для идентификации фаз на дифрактограммах применяли библиотеку международной электронной базы дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD — International Center for Diffraction Data) —

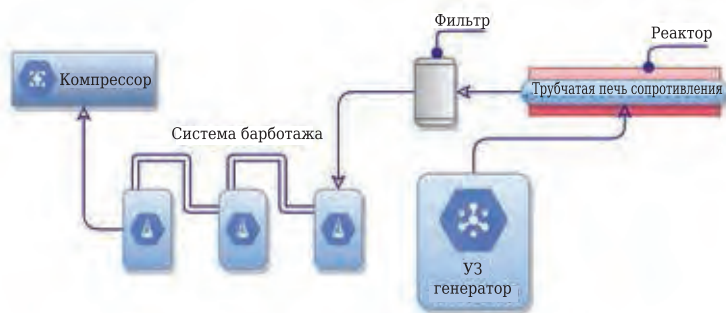


Рис. 1. Схема установки ультразвукового спрей-пиролиза

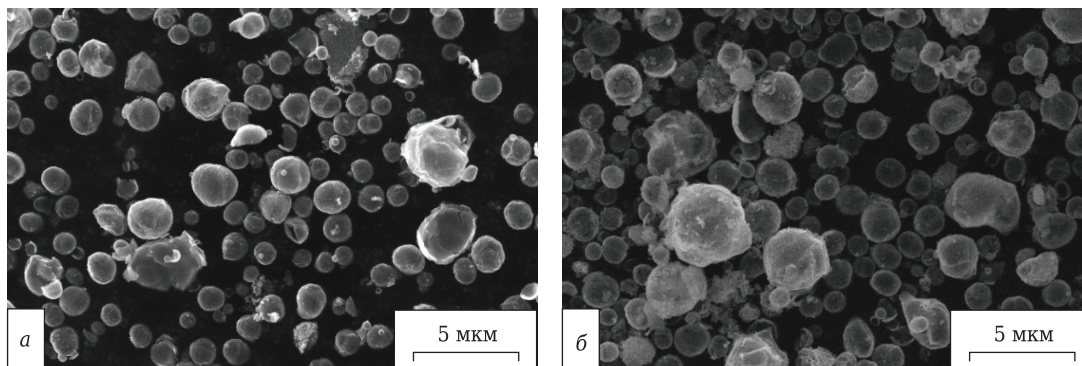


Рис. 2. СЭМ-изображения микросфер NiO до восстановления (а) и частиц Ni после восстановления (б)

базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File-2) в программе Crystallographic Search-Match Version 3.1.0.2.

Расчет по данным РФА проводили методом Ритвельда, который подразумевает уточнение и приближение теоретической линии профиля дифрактограммы к экспериментальным данным посредством подбора параметров образца и измерения методом наименьших квадратов. Далее проводили нестандартный количественный фазовый анализ в программе GSAS (набор программ для обработки и анализа данных дифракции монокристаллов и порошков, полученных с помощью РФА или нейтрографии).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдается небольшой разброс размеров синтезированных микросфер как до, так и после восстановления. Следует отметить, что морфология и размеры частиц в процессе восстановления полностью сохраняются. Как до, так и после восстановления в материале присутствует незначительное количество агрегатов деформированных и разрушенных микросфер (см. рис. 2).

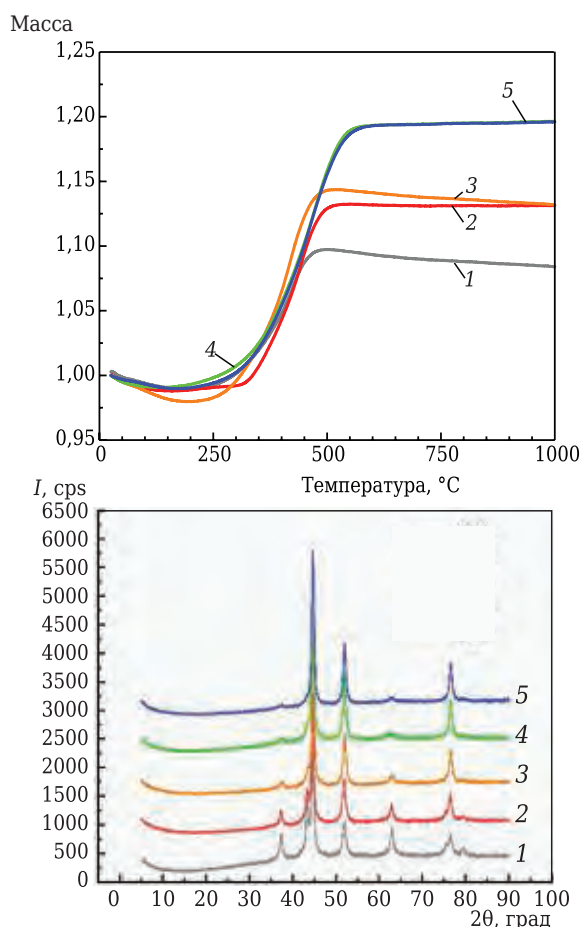
Изменение массы никелевых микросфер, восстановленных при различных температурах, показано на рис. 3, а, результаты рентгенофазового анализа на рис. 3, б.

Для количественной оценки содержания элементарного никеля в образцах, производили расчет соотношения восстановленной и оксидной форм согласно уравнению реакции, происходящей при окислении материала в ходе эксперимента:  $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$ .

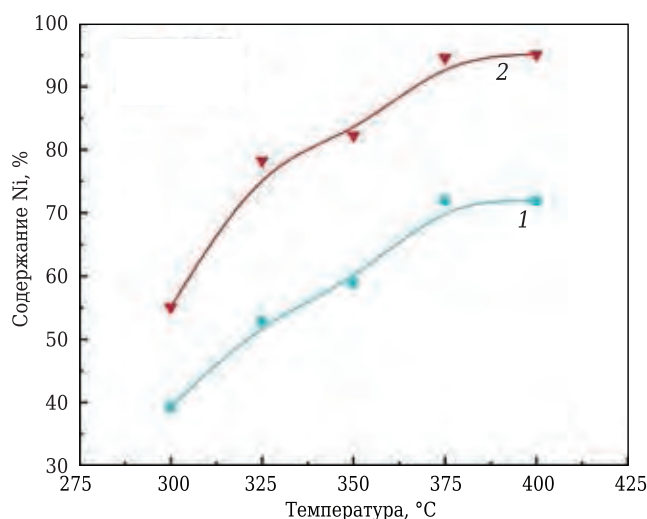
При этом прирост массы образца принимали как массу кислорода, вступившего в реакцию с восстановленным металлическим никелем.

Процентное содержание никеля в микросферах возрастает при увеличении температуры восстановления от 300 до 375 °C и далее выходит на плато, при этом максимальное содержание никеля достигает 72 мас. % (рис. 4).

Расчет, проведенный методом Ритвельда по результатам РФА, показывает схожий характер нарастания содержания металлического никеля в образцах при увеличении температуры восстановления. Расхождение в полученных результатах, вероятнее всего, связано с заниженными данными содержания оксидной фазы, рассчитанными по РФА в связи со спецификой полуколичественного метода и частичной рентгеноаморфностью оксидов никеля. Неточность ТГА метода также может быть обусловлена строением сфер, при котором окисление происходит только на внешней поверхности сферы, если отсутствуют поры. Тем не менее доля таких сфер крайне мала.



**Рис. 3.** Термогравиметрические кривые окисления металлического Ni (а) и РФА спектры образцов с разной температурой восстановления (б): 1 — 300 °C; 2 — 325 °C; 3 — 350 °C; 4 — 375 °C; 5 — 400 °C



**Рис. 4.** Зависимость содержания металлического никеля в образцах в зависимости от температуры их восстановления при расчетах по данным ТГА (1) и РФА (2)

Гранулометрический анализ порошка NiO характеризуется мономодальным распределением частиц и размерами от 0,1 до 15 нм, со средним размером частиц 3 мкм (рис. 5).



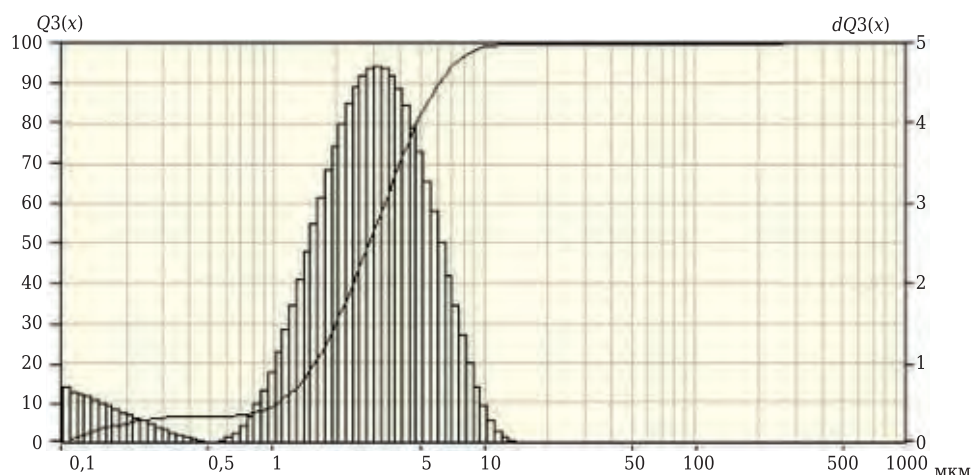


Рис. 5. Гранулометрический состав микросфер NiO

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена зависимость соотношения никеля, находящегося в металлической форме и в виде оксида, от температуры восстановления. На основании полученной зависимости показано, что температура выше 375 °C не приводит к увеличению содержания металлического никеля, что может быть объяснено полным восстановлением уже при данной температуре, а наличие

оксидной фазы в данном случае объясняется необходимой стадией пассивации.

Синтезированные микросферы обладают морфологией, близкой к сферам, состоят из оксида никеля или никеля с оксидной пленкой, более 60 % сфер имеют размеры от 2 до 4 мкм. Фракционный состав порошка показал мономодальное распределение частиц по размерам со средним размером частиц 3 мкм.

## Библиографический список

1. **Feng, X.** Copper oxide hollow spheres: synthesis and catalytic application in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane / X. Feng, X.-M. Chen, P. Qiu [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — Vol. 43, № 45. — P. 20875–20881.
2. **Tan, X.** Three-dimensional MnO<sub>2</sub> porous hollow microspheres for enhanced activity as ozonation catalysts in degradation of bisphenol A / X. Tan, Yi. Wan, Ya. Huang [et al.] // Journal of Hazardous Materials. — 2017. — Vol. 321. — P. 162–172.
3. **Zhai, S.** Fabrication of hollow-catalytic microspheres (HCMs) with double-sided materials and their application on wastewater treatment / S. Zhai, M. Li, D. Wang, Sh. Fu // Journal of Cleaner Production. — 2020. — P. 119956.
4. **Chen, H.** Chestnut husk-like nickel cobaltite hollow microspheres for the adsorption of Congo red / H. Chen, Yi. Zheng, B. Cheng, J. Yu // J. Alloys Compd. — 2018. — Vol. 735. — P. 1041–1051.
5. **Chen, H.** Hierarchical C/NiO–ZnO nanocomposite fibers with enhanced adsorption capacity for Congo red / H. Chen, S. Wageh, A. Al-Ghamdi, H. Wang // Journal of Colloid and Interface Science. — 2019. — Vol. 537. — P. 736–745.
6. **Li, H.** Highly controlled synthesis of multi-shelled NiO hollow microspheres for enhanced lithium storage properties / H. Li, H. Ma, M. Yang [et al.] // Materials Research Bulletin. — 2017. — Vol. 87. — C. 224–229.
7. **Wang, J.** Design of hollow nanostructures for energy storage, conversion and production / J. Wang, Y. Cui, D. Wang // Advanced Materials. — 2019. — Vol. 31, № 38. — P. 1801993.
8. **Zhang, C.** Well-designed hollow and porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres used as an anode for Li-ion battery / C.

Zhang, F. Ke, H. Xiao, H. Zhang // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2019. — Vol. 23, № 8. — P. 2477–2482.

9. **Burmistrov, I.** High seebeck coefficient thermo-electrochemical cell using nickel hollow microspheres electrodes / I. Burmistrov, N. Gorshkov, N. Kovyneva [et al.] // Renewable Energy. — 2020. — № 157. — P. 1–8.
10. **Burmistrov, I.** Development of new electrode materials for thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting / I. Burmistrov, N. Kovyneva, N. Gorshkov [et al.] // Renewable Energy Focus. — 2019. — № 29. — P. 42–48.
11. **Ong, C. B.** A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications / C. B. Ong, L. Y. Ng, A. W. Mohammad // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2018. — Vol. 81. — P. 536–551.
12. **Yudin, A.** Synthesis of hollow nanostructured nickel oxide microspheres by ultrasonic spray atomization / A. Yudin, N. Shatrova, B. Khaydarov [et al.] // Journal of Aerosol Science. — 2016. — Vol. 98. — P. 30–40.
13. **Thirumoorthi, M.** Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique / M. Thirumoorthi, J. Thomas Joseph Prakash // Journal of Asian Ceramic Societies. — 2016. — Vol. 4, № 1. — P. 124–132.
14. **Zeggar, M. L.** Solution flow rate influence on properties of copper oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis / M. L. Zeggar, L. Chabane, M. S. Aida [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. — 2015. — Vol. 30. — P. 645–650.
15. **Shih, S. J.** Manipulation of morphology of strontium titanate particles by spray pyrolysis / S. J.

Shih, W. L. Tzeng // Powder Technology. — 2014. — Vol. 264. — P. 291–297.

16. **Edinger, S.** Influence of the acetic acid concentration on the growth of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis of aqueous solutions / S. Edinger, J. Bekacz, M. Richter, R. Hamid // Thin Solid Films. — 2015. — Vol. 594. — P. 238–244.

17. **Shih, S. J.** Fabrication of ceria particles using glycine nitrate spray pyrolysis / S. J. Shih, W. L. Tzeng, W. L. Kuo // Surface and Coatings Technology. — 2014. — Vol. 259. — P. 302–309.

18. **Trusov, G. V.** High porous cellular materials by spray solution combustion synthesis and spark plasma sintering / G. V. Trusov, D. O. Moskovskikh, A. S. Rogachev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 779. — C. 557–565.

19. **Min, B. H.** Enhanced upconversion luminescence of  $\text{GdVO}_4$ :  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  prepared by spray pyrolysis using organic additives / B. H. Min, K. Y. Jung // RSC Advances. — 2019. — Vol. 9, № 35. — C. 20002–20008.

20. **Scarlett, N. V. Y.** Outcomes of the international union of crystallography commission on powder diffraction round robin on quantitative phase analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals / N. V. Y. Scarlett, I. C. Madsen, L. M. D. Cranswick [et al.] // Journal of Applied Crystallography. — 2002. — Vol. 35, № 4. — C. 383–400. ■

Получено 13.10.20

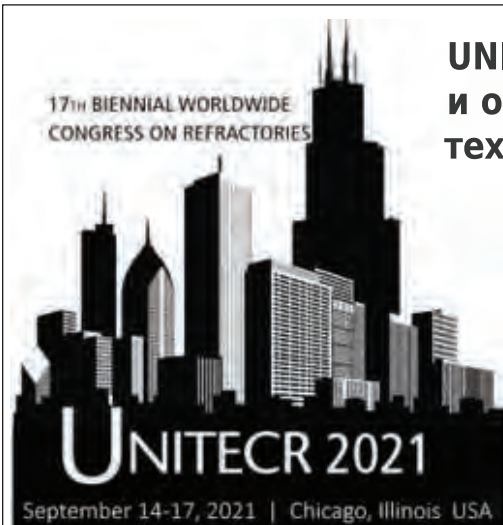
© А. А. Таганова, Е. А. Бойченко,

Н. В. Киселев, Б. Б. Хайдаров, Е. А. Колесников,

А. Г. Юдин, М. А. Видулова, Н. В. Горшков,

Д. В. Кузнецов, И. Н. Бурмистров, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.  
г. Чикаго, США

### Тезисы докладов по основным темам:

- Огнеупоры:
  - для черной металлургии
  - для цветной металлургии
  - для цементной промышленности
  - для стекольной промышленности
  - для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей

[www.Unitecr2021.org](http://www.Unitecr2021.org)