

Ministry of Education & Science of the Republic of Kazakhstan / Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым Министрлігі
Министерство Образования и Науки Республики Казахстан



al-Farabi Kazakh National
University



The Institute of Combustion Problems /
Committee of Science MES RK



Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and
Combustion / Russian Academy of Sciences

I S T C



М Н Т Ц

International Science
& Technology Center

Proceedings of the Joint IX International Symposium & International Conference

“Physics and Chemistry of Carbon Materials/Nanoengineering”

“Көміртекті материалдардың физикасы мен химиясы / Наноинженерия”

“Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия”



“Nanoenergetic Materials and Nanoenergetics”

“Наноэнергетикалық Материалдар мен Наноэнергетика”

“Наноэнергетические Материалы и Наноэнергетика”

September 13-15, 2016, Almaty, The Republic of Kazakhstan

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ГОРЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

^{1,2}Смагулова Г.Т., ²Ким С., ^{2,4}Гусейнов Н.Р., ^{1,3}Приходько Н.Г., ^{1,2}Мансуров З.А.

¹Институт проблем горения, 050012, Казахстан, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

²Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, Алматы, пр. Аль-Фараби, 71

³Алматинский университет энергетики и связи, 050013, Казахстан, Алматы, ул. Байтурсынова, 126

⁴Националь. нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Казахстан, Алматы, пр. Аль-Фараби, 71
e-mail: smagulova.gauhar@inbox.ru

Аннотация

В работе представлены результаты экспериментов по синтезу ультрадисперсных частиц оксида кобальта, полученные методом solution combustion. Исследовано влияние добавки азотной кислоты на размеры полученных частиц оксида кобальта. Представлены результаты синтеза частиц оксида кобальта с применением микроволнового излучения.

Введение

В современном мире всё более расширяется спектр исследований в области получения наноразмерных материалов, в том числе наноразмерных частиц металлов и их оксидов. Благодаря уникальным свойствам наночастицы находят широкое применение в различных сферах технологий и жизни. Большое внимание исследователей, в плане практического применения, привлекли оксиды переходных металлов, и в частности оксиды кобальта. Оксид кобальта Co_3O_4 нашел свое применение как электродный материал [1], магнитный материал [2], материал для термокаталитических сенсоров токсичных газов и этанола [3], оптический материал [4], в составе, композитов, а также широко применяется как катализатор гетерогенного катализа [5] и в качестве катализаторов роста одномерных углеродных наноматериалов [6]. Многообразие и широкий спектр практических приложений данного материала обусловило интенсификацию исследований и разработок новых методов получения высокодисперсных порошков Co_3O_4 . Современные достижения в области нанотехнологий, позволяют синтезировать наночастицы оксида кобальта Co_3O_4 с высокими показателями удельной поверхности, контролируемой дисперсностью и формой частиц.

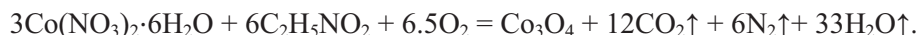
В литературе широко освещены различные методы получения наноразмерных порошков оксида кобальта. К наиболее распространенным методам получения относятся – прямые методы механохимического дробления, плазмохимические методы [7], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [8], золь-гель метод [9]. Методы, использующие водную среду, в частности, так называемый метод «solution combustion», относятся к сравнительно новым направлениям в синтезе наноматериалов [10]. Исходный состав растворов определяется исходя из основного правила самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – экзотермичность процесса [11]. Метод жидкофазного горения имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими методами: относительно низкие энергозатраты, высокая чистота полученного продукта, высокая удельная поверхность частиц [12].

В настоящее время, интенсивно развивающимися методами получения наноматериалов являются методы, основанные на микроволновом воздействии [13]. Под воздействием микроволнового излучения исходные реагенты взаимодействуют с образованием конечного продукта. В работе [14] авторы использовали в качестве исходных реагентов нитрат кобальта (окислитель) и глицин (горючее), а полученный оксид кобальта имел пористую структуру, за счет газов, выделяющихся в ходе реакции. Кроме того, возможна вариация исходных компонентов, также в качестве горючего возможно использование глицина, лимонной кислоты и др.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами для получения наноразмерных частиц оксида кобальта служили нитрат кобальта и глицин, которые растворяли в дистиллированной воде, что обеспечивает перемешивание реагентов на молекулярном уровне. Оксид кобальта образуется в результате протекания реакции:

**IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»**



Для инициирования реакции необходимо введение в систему дополнительной энергии. Нагрев реакционной смеси осуществляли микроволновым воздействием. Соотношение нитрата кобальта и глицина: 1:0,5. Для установления влияния добавок к исходной смеси, также были проведены эксперименты с добавлением концентрированной азотной кислоты. Микроволновое излучение имело фиксированную частоту колебаний 2.450 МГц и регулируемую выходную мощность 0 – 700 Вт. В ходе реакции наблюдалось самовоспламенение реакционной смеси. Продукт реакции представлял собой ультрадисперсный черный порошок. Условия экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия экспериментов

№ образца	Соотношение исходных реагентов			Температура нагрева, °С	Мощность излучения, Вт	Время процесса, мин
	m ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), g	m ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), g	HNO_3 , ml			
1	0,873	0,192	-	-	350	10
2	0,873	0,192	2	-	350	10

Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа образцов показали, что все образцы представляют собой оксид кобальта с формулой Co_3O_4 .

Для определения морфологии были проведены и исследования на сканирующем электронном микроскопе (Quanta 3D 200i, FEI) полученных оксидов металлов (Рис. 1).

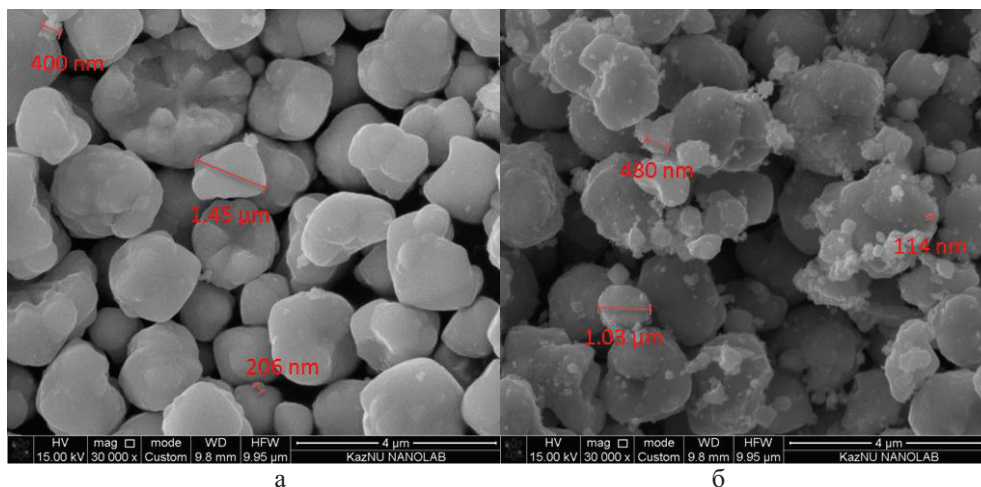


Рисунок 1. СЭМ снимки частиц Co_3O_4 полученные с применением СВЧ-излучения а) без добавления азотной кислоты в исходную смесь; б) с добавлением азотной кислоты в исходную смесь

Как видно из результатов СЭМ снимков для образца на рис. 1 а большинство частиц имеют размер от 1.5 мкм и выше. Исходя из СЭМ снимков образца на рис. 1 б размеры частиц составляют от 114 нм, также присутствуют агломераты с размерами выше 1 мкм. Как видно из СЭМ-снимков при использовании СВЧ-излучения разброс по размерам частиц ниже в сравнении с образцом, полученным при использовании электроплиты. Это объясняется тем, что в случае использования микроволнового излучения образец равномерно разогревается по всему объему. Для эксперимента с использованием микроволнового излучения наблюдается положительное влияние добавления азотной кислоты на размер получаемых частиц оксида кобальта.

Удельная поверхность полученных образцов была исследована анализатором удельной поверхности «Сорбтометр-М». Исходя из полученных данных удельной поверхности образцов, были рассчитаны средние размеры частиц по формуле [15], исходя из того, что частицы имеют кубическую структуру:

$$d_{cp} = \frac{5}{\rho \cdot S}$$

где d_{cp} – средний размер частиц, ρ – удельная плотность оксида Co_3O_4 , равная $6,11 \text{ г/см}^3$, S – удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$. В таблице 2 приведены данные удельной поверхности и рассчитанных средних размеров частиц (нумерация образцов согласно данным приведенным в таблице 1).

Таблица 2.

№ образца	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	d_{cp} , мкм
1	0.831	0.980
2	2.202	0.370

Расчет среднего размера полученных наночастиц оксида кобальта показал, что лучшие результаты показал образец № 2, для которого рассчитанный средний размер частиц составил 370 нм. Таким образом, применение микроволнового излучения с мощностью в 350 В приводит к образованию частиц меньшего размера, по сравнению с использованием электроплиты. Для получения более дисперсных частиц необходимо увеличить мощность микроволнового излучения. Добавление азотной кислоты приводит к уменьшению размеров частиц оксида кобальта, вследствие того, что в процессе разложения азотной кислоты образуется дополнительное количество газообразных веществ, выделение которых приводит к дополнительному измельчению конечного продукта в процессе реакции.

Заключение

Были проведены эксперименты по получению ультрадисперсных частиц оксида кобальта, с применением СВЧ-излучения. В качестве горючего использовался глицин, как один из дешевых и доступных органических горючих. Было исследовано влияние добавки в исходную смесь азотной кислоты на размер частиц получаемого оксида кобальта. Было установлено, что в случае добавления азотной кислоты дисперсность конечного продукта выше. Результаты исследований показали высокую эффективность метода жидкофазного горения для получения ультрадисперсных частиц оксидов металлов. Для частиц оксида кобальта, полученных под воздействием СВЧ-излучения размеры частиц меньше, а удельная поверхность выше для образца, полученного с добавлением азотной кислоты в исходную смесь.

Среди большого количества различных методов получения наночастиц оксидов металлов, метод жидкофазного горения занимает обособленную позицию ввиду высокой эффективности данного метода, низких затрат, возможность получения наночастиц оксидов различных металлов.

Литература

1. Rahman, M.M. Hydrothermal synthesis of nanostructured Co_3O_4 materials under pulsed magnetic field and with an aging technique, and their electrochemical performance as anode for lithium-ion battery / *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 55. – № 2. – P. 504-510.
2. T. Ozkaya et al. Reflux synthesis of Co_3O_4 nanoparticles and its magnetic characterization / *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 2145–2149.
3. Sun, Ch. Synthesis of nearly monodisperse Co_3O_4 nanocubes via a microwaveassisted solvothermal process and their gas sensing properties / *Sensors and Actuators B*. – 2011. – Vol. 157. – P. 681-685.
4. Barrera-Calva, E. Ellipsometric spectroscopy study of cobalt oxide thin films deposited by sol–gel / *E. Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2006. – Vol. 90. – P. 2523-2531.
5. G.B. Aldashukurova, A.V. Mironenko, Z.A. Mansurov, N.V. Shikina, S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov // Carbon dioxide reforming of methane over Co-Ni Catalysts // *Chemical Engineering Transactions*. – V.25. – 2011. – P. 63-68.

**IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»**

6. Smagulova G.T., Mansurov N.B., Prikhodko N.G., Mironenko A.V., Zakhidov A.A., Mansurov Z.A. Synthesis of carbon nanotubes on catalysts prepared by solution combustion on glass-fibers // 7th European Combustion Meeting, 30 March – 2 April 2015, Budapest, Hungary, P. 117-118.
7. Богуславский Л.И. Методы получения наночастиц и их размерно- чувствительные физические параметры // Вестник МИТХТ, 2010, Т. 5, № 5 С. 3 – 12.
8. Xia, X. H. Enhanced electrochromics of nanoporous cobalt oxide thin film prepared by facile chemical bath deposition / Electrochemistry Communications. – 2008. - Vol. 10. - № 11. - P. 1815–1818.
9. Santos, G. Sol-gel synthesis of silica-cobalt by employing Co₃O₄ colloidal dispersions / Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2012. – Vol. 395. – P. 217- 224.
10. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2008. - V.12. - P. 44-55.
11. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение // М.: Торус ПРЕСС, 2007.–336 с.
12. Mimani T. and Patil K.C. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites // Mater. Phys. Mech. 4 (2001) P. 134 – 137.
13. E. Colombini, R. Rosa, P. Veronesi, M. Cavallini, G. Poli, and C. Leonelli / Microwave Ignited Combustion Synthesis as a Joining Technique for Dissimilar Materials: Modeling and Experimental Results / International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2012, Vol. 21, No. 1, pp. 25–31.
14. Ai, L.-H. Rapid synthesis of nanocrystalline Co₃O₄ by a microwave-assisted combustion method / L.-H. Ai, J. Jiang // Powder Technology. – 2009. – Vol. 195. – P. 11– 14.
15. Кейер Н.П. Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964 г., 492 с.