

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

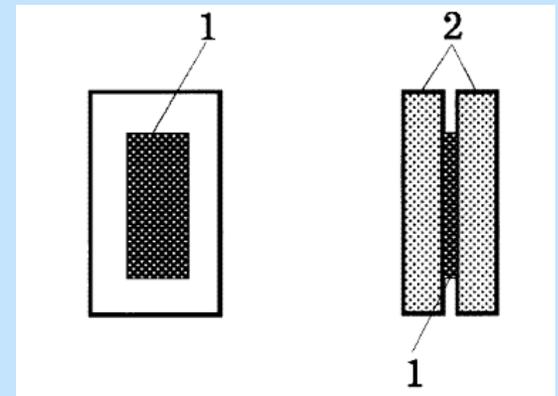
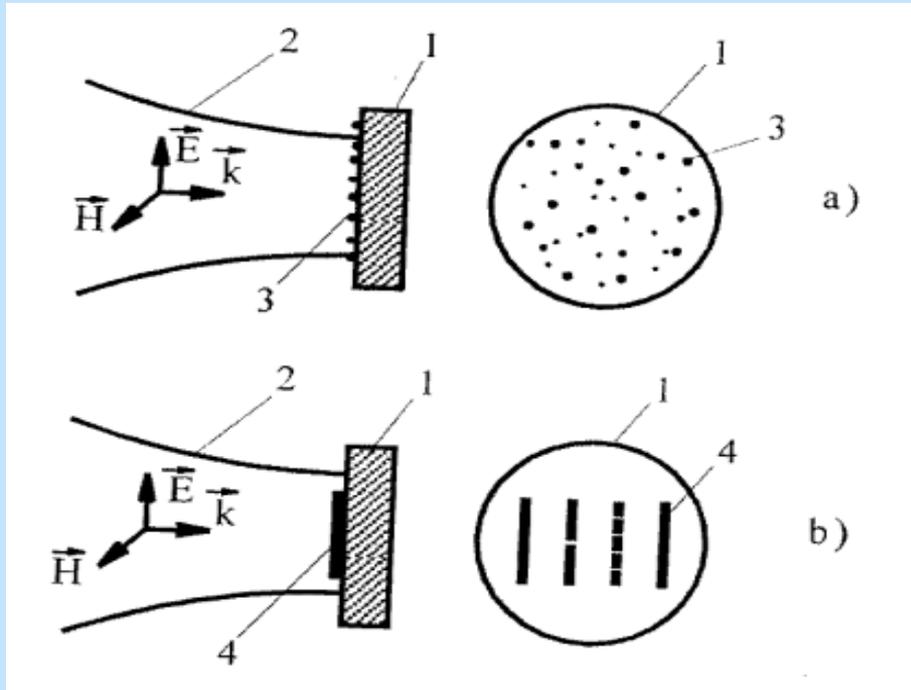
**ИНСТИТУТ
ОБЩЕЙ ФИЗИКИ**

ИМЕНИ А. М. ПРОХОРОВА

Изучение инновационного синтеза микро- и наночастиц с контролируемым составом и структурой на основе микроволнового разряда в гиротронном излучении

Гусейн-заде Намик Гусейнович

предыстория



G M Batanov et. al. 1996 J. Phys. D: Appl. Phys. 29 1641–1648

Обнаружен эффект пробоя мощного СВЧ-излучения на поверхности металл-диэлектрик

Device	Type of generator	Wavelength (cm)	MW pulse duration (μ s)	Peak power (kW)	Peak intensity in a focal plane (kW cm^{-2})	Repetition frequency (Hz)
SWECHA	Gyrotron	0.8	≤ 100	≤ 400	≤ 30	≤ 5
MOSKWA-3	Magnetron	2.5	≤ 100	≤ 500	≤ 10	≤ 100
X	Klystron	4.0	1–760	≤ 3000	≤ 30	≤ 10

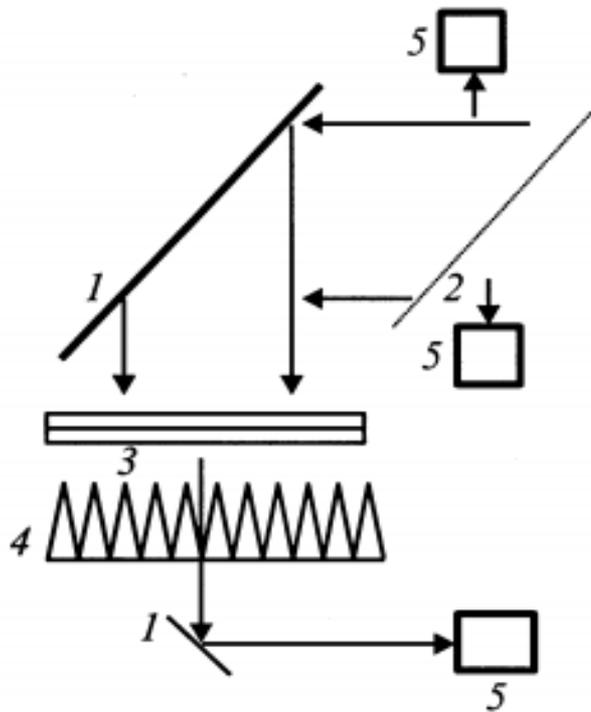
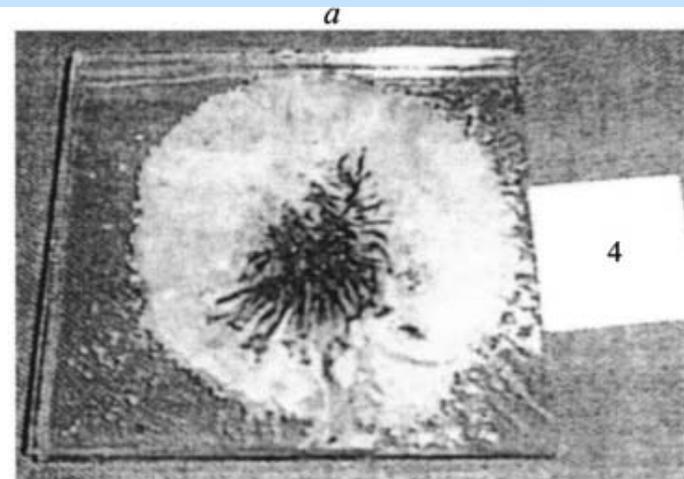


Рис. 1. Упрощенная схема эксперимента нагрева тонких слоев смесей порошков диэлектриков с проводниками: 1 — отражающие металлические зеркала, 2 — слюдяная пластинка квазиоптического ответвителя, 3 — облучаемый образец, 4 — поглощающие нагрузки, 5 — микроволновые детекторы.

10-40 мкм

$\lambda=4\text{мм}$, $W=120\text{--}180\text{кВт}$



b

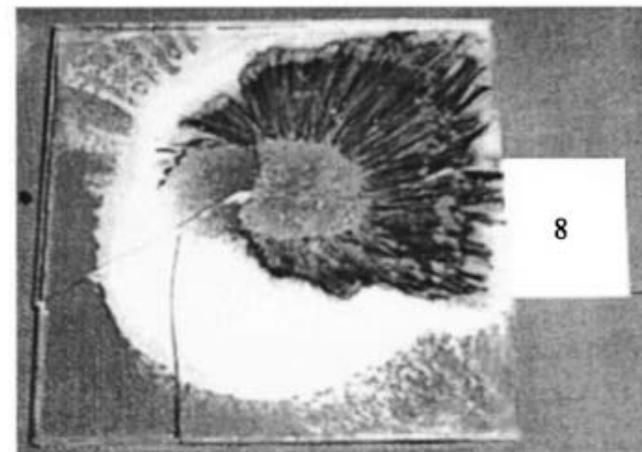


Рис. 2. Облученные образцы: *a* — смесь порошков 25% Si и 75% PbO, интенсивность $\sim 10\text{кВт} \cdot \text{см}^{-2}$, 5 импульсов длительностью 7 ms; *b* — смесь порошков 50% Ti и 50% PbO, интенсивность $\sim 10\text{кВт} \cdot \text{см}^{-2}$, 1 импульс приблизительно 8 ms.

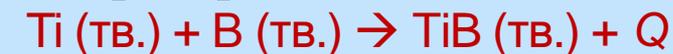
Образование расплава в порошке металл-диэлектрик

Металлообразующий процесс *твердо пламенное горение* (ТПГ 1967 г.) — это автоволновой химический процесс, в результате которого образуются полностью или преимущественно твердые продукты (материалы). Было найдено, что медленные автотормозящиеся твердофазные реакции после их локального инициирования могут сосредотачиваться в определенной зоне и протекать в таких быстрых режимах, как распространение волны горения. Получение соединений в процессе ТПГ названо **самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС)**.

Данный процесс используют для синтеза химических соединений заданного состава, заданной структуры, с заданными свойствами.

А.Г. Мержанов *Успехи химии*, 72 (4) 2003

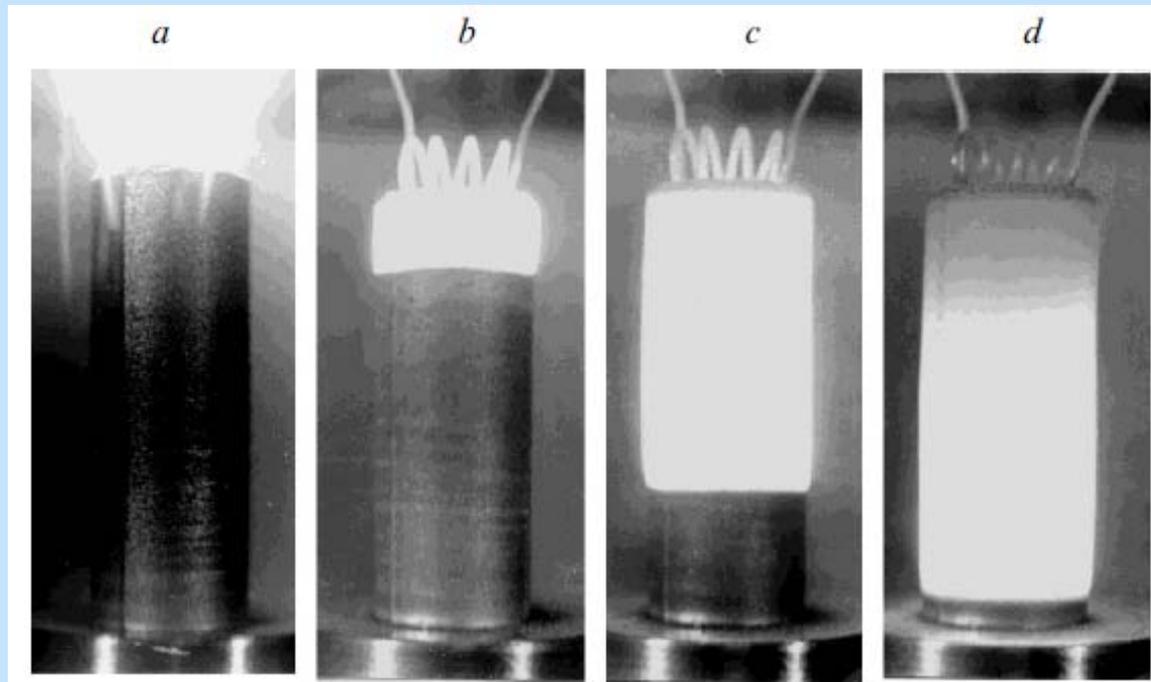
Кадры процесса СВС



a — инициирование горения ($t = 0$),

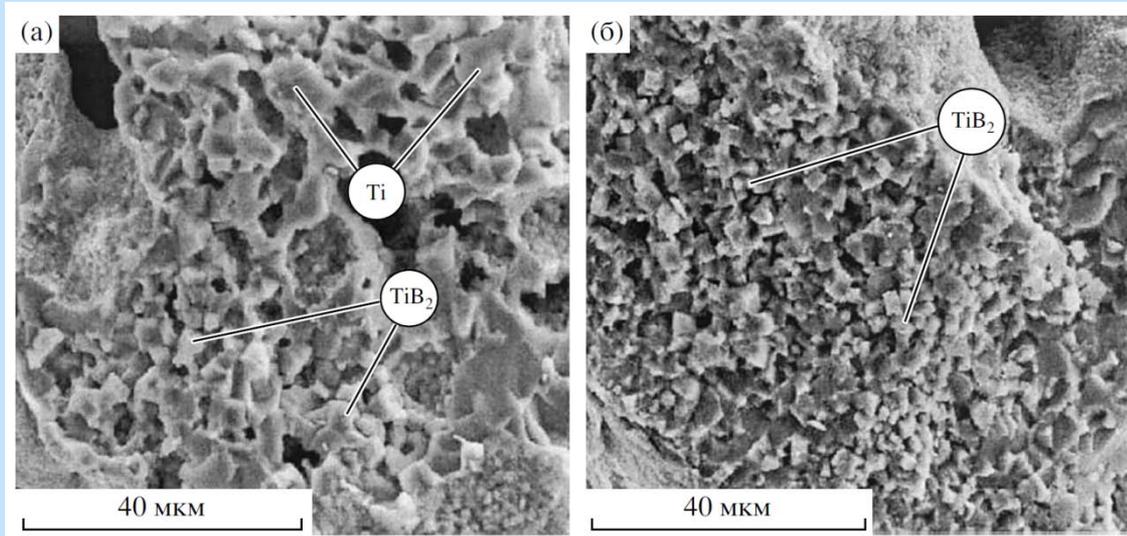
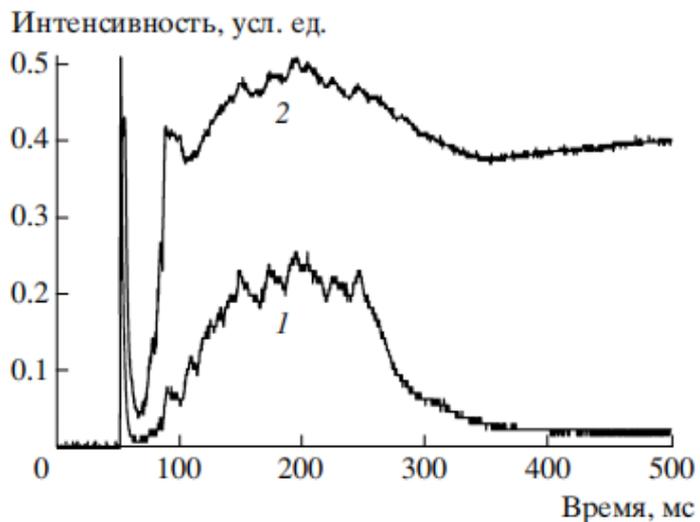
b, c — распространение фронта горения ($t = 0.1$ и 2.7 с),

(d — остывание продукта ($t = 4$ с)).



Принято различать **первичный** и **современный СВС**. Под **первичным СВС** понимается горение систем «твердое тело + твердое тело» и «твердое тело + газ» с образованием тугоплавких соединений (карбидов, боридов, нитридов, силицидов), при этом в качестве исходных реагентов использовались исключительно химические элементы (прямой синтез). **Современный СВС** — это любые формы горения с образованием ценных твердых веществ и материалов. Если найдены условия, то можно получить продукт высокого качества 4

После окончания свечения вызванного СВЧ-пробоем в слое порошка, через время индукции порядка 10-100 мс, происходит интенсивное разгорание смеси.

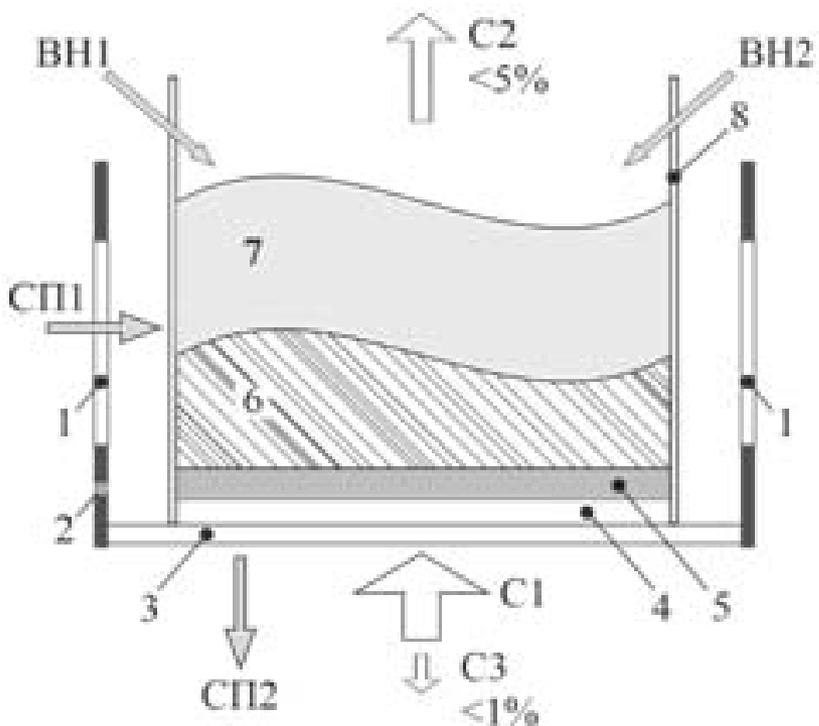


между двумя кварцевыми стеклами по 1мм и диаметром 8 см. порошок толщиной 0,5 мм
 $T=7000-9000$ К, $n=10^{17}$ см⁻³

Малый интегральный и большой локальный энерговклад являются отличают от термического инициирования. О локальном энерговкладе свидетельствует образование плазмы в областях микроскопических размеров. Гетерогенный СВС синтез инициируемый искрой возбуждаемой при взаимодействии СВЧ-импульса гиротрона со порошков слое металл-диэлектрик зажатым между двумя кварцевыми пластинами.

Батанов Г.М., Косый И.А. и др., // Импульсное зажигание гетерогенных конденсированных систем множеством поверхностных искрений, возбуждаемых микроволновым пучком, Доклады академии наук, **2006**, том 406, номер 6, стр. 752

Батанов Г.М., Косый И.А., Магунов А.Н. и др. //Параметры плазмы микроволнового разряда в порошковых смесях // Физика плазмы, **2008**, том 34, номер 4, стр. 361



1 — кварцевый цилиндр; 2 — тефлоновое кольцо; 3 — тонкая кварцевая пластина

1 — боковое смотровое кварцевое окно, 2 — стенка реактора, 3 — СВЧ согласованное кварцевое окно, 4 — кварцевая подложка, 5 — реакционная смесь, 6 — плазменная фаза разряда, 7 — газовая фаза разряда, 8 — кварцевая труба $D=70\text{мм}$, ВН1 — промышленная камера Baumer VLG-20, ВН2 — высокоскоростная камера Fastec Imaging IN250M512, СП1/СП2 — световоды спектрометров Avantes, С1 — падающее СВЧ излучение, С2 — непоглощённое СВЧ излучение, С3 — отраженное СВЧ излучение, б) область обзора камеры ВН1



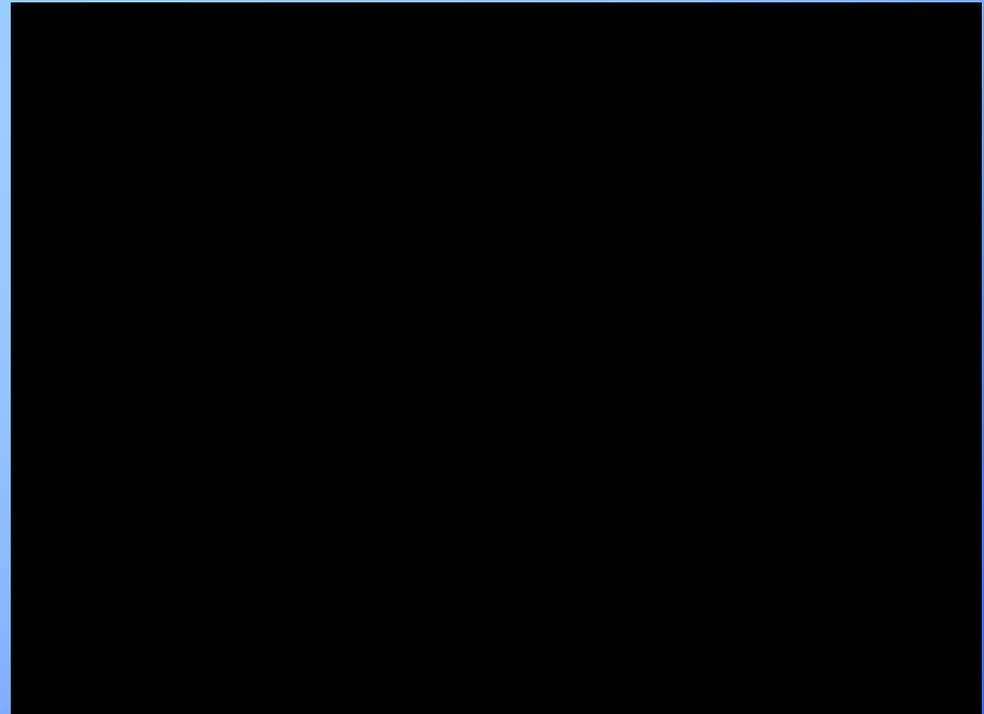
Разлет частиц

Длительность СВЧ импульса <10 мс

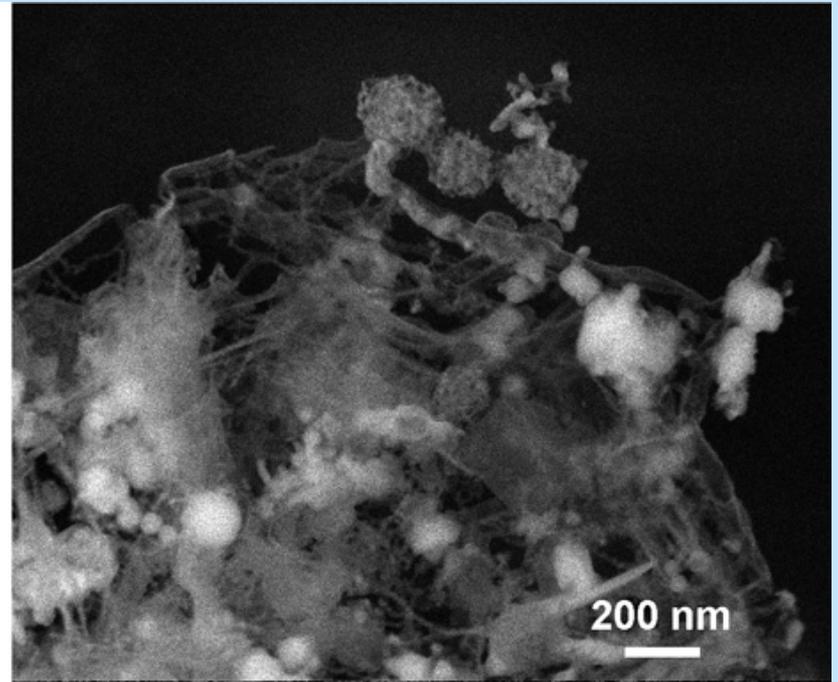
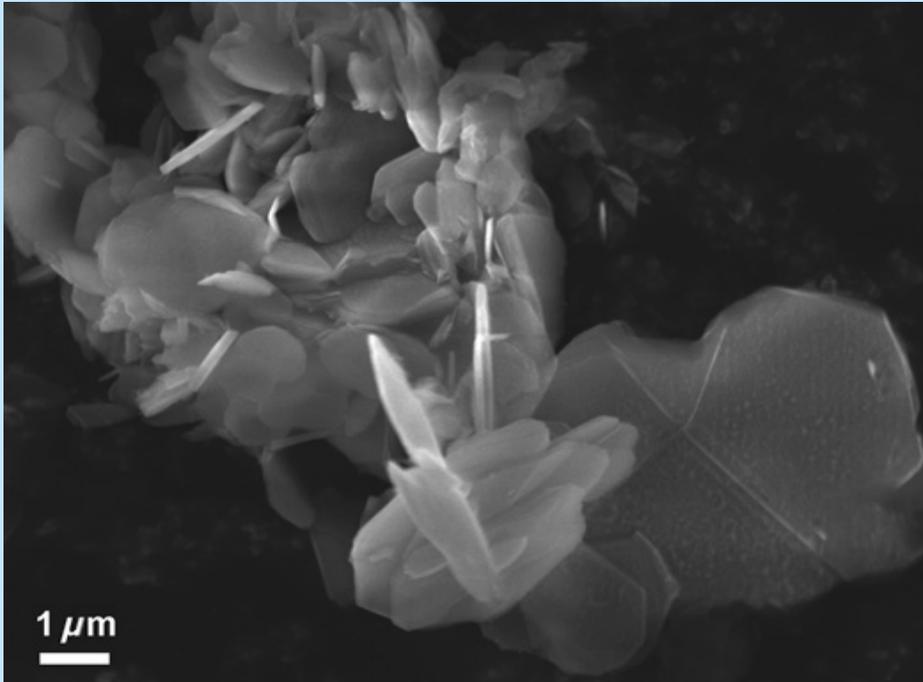
Разлет частиц в реальном времени

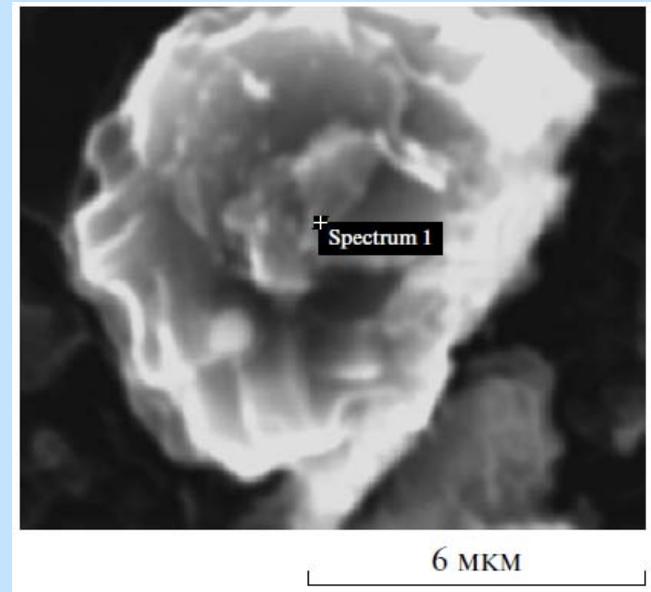
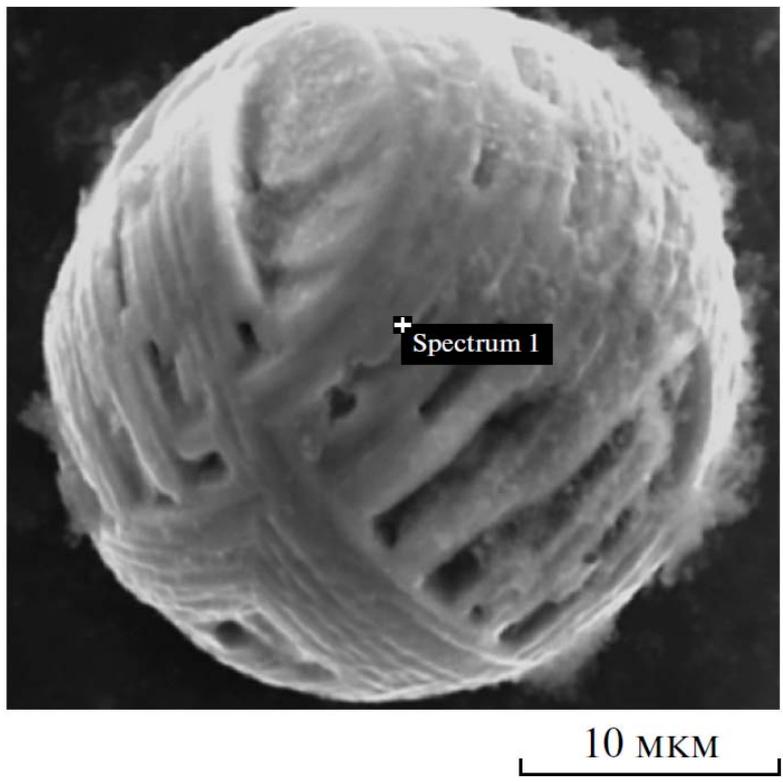
Длительность процесса десятки секунд

Батанов Г.М., Скворцова Н.Н. и др. // Применение микроволнового разряда для синтеза нано и микрокристаллов TiB_2 и BN в смеси порошков $Ti-B$ в атмосфере азота // Физика плазмы, 2013, том 39, номер 10, с. 948



Characteristic SEM images of the synthesized hexagonal BN structures





Сфероподобное образование нитрида бора

Сферолитоподобная структура диборида титана микронных размеров, сформированная из наноразмерных частиц. Такие структуры до сих пор, по-видимому, были неизвестны для диборидов титана и наблюдаются впервые. Также зафиксировано образование столбчатых структур, характерных для пленок диборида

Длительность свечения превышает длительность СВЧ импульса более чем на два порядка.

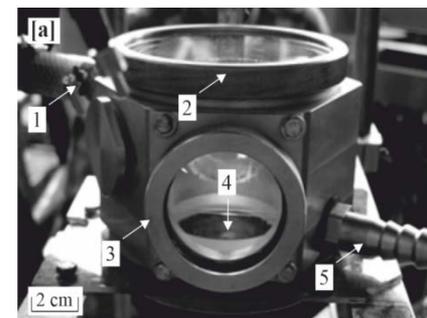
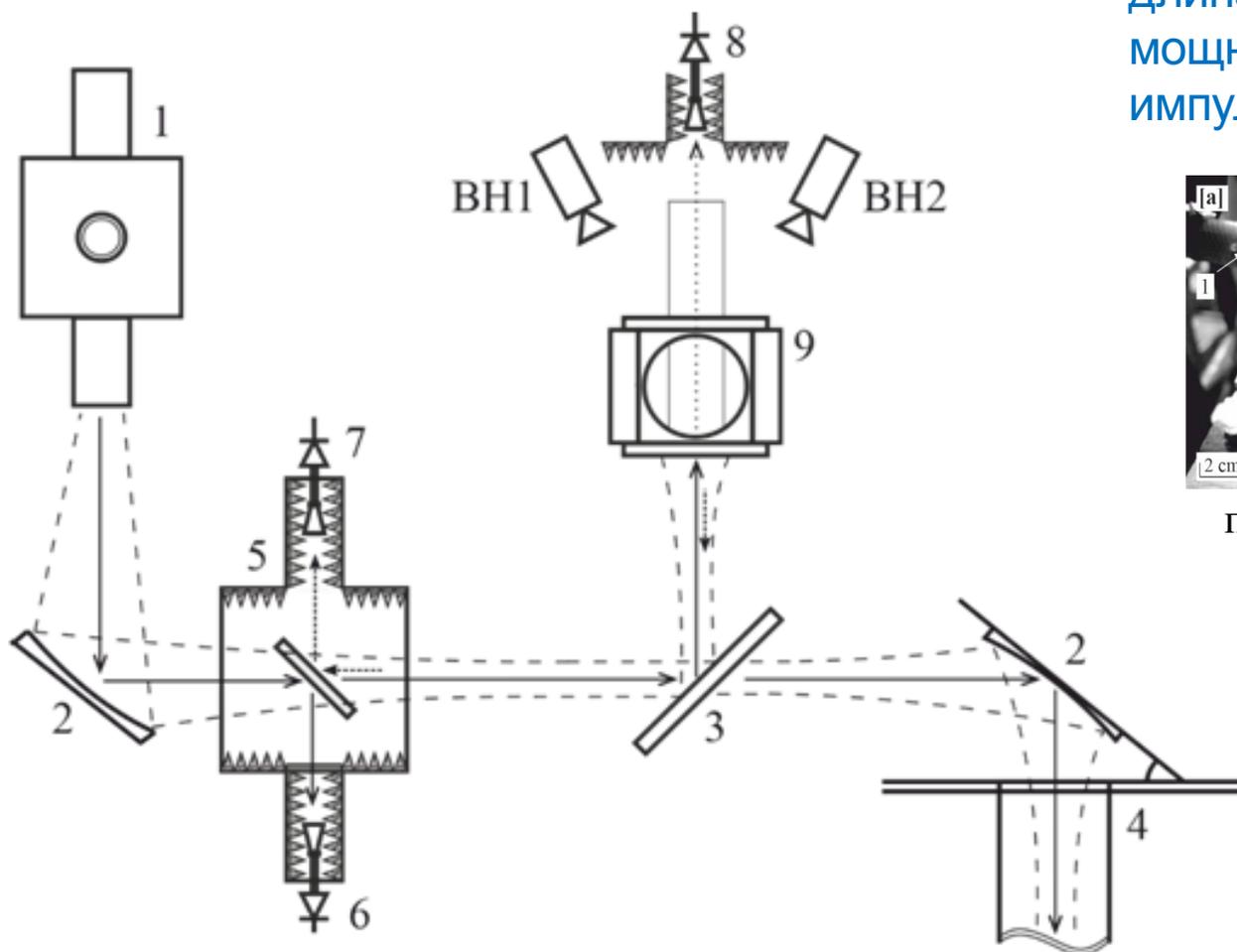
Установлен синтез нитрида бора и диборида титана в кристаллических структурах

Схема эксперимента

Частота 75 ГГц,
длина волны 4 мм.
мощность до 450 кВт,
импульс 2-12 мс.



гиротрон



плазмохимический
реактор

1 – гиротрон, 2 – фокусирующие зеркала квазиоптического тракта,
3 - плоское зеркало, 4 – СВЧ калориметр, 5 – квазиоптический СВЧ ответвитель,
6/7/8 – СВЧ детекторы падающего, отраженного и прошедшего излучения,
9 – плазмохимический реактор, BH1 – промышленная камера Baumer VLG-20, BH2
– высокоскоростная видеокамера Fastec Imaging IN250M512

Диагностики

Оптические

Спектроскопия в разных областях ГР-1 **четырьмя** спектрометрами (синхронизированы с видео камерой)

Эволюция свечения разряда во времени (из разных областей) как в интегральном свете, так и в отдельных спектральных интервалах

Идентификация атомных, ионных линий и молекулярных полос.

Температуры поверхности порошка, плазмы и плазменно-газового слоя: **по относительной интенсивности атомных линий, континууму, молекулярным полосам (для данных смесей порошков)**

Видео

Высокоскоростная камеры «Fastec Imaging IN250M512»
Камера MARS640-815UC
Низкоскоростная камера
Activecam AC-D1020

Визуализация (адаптированные программы FastCAM, SPICE)

Распределение по размерам

Исходные/осажденные порошки
Дифрактометрия (Лазерный дифрактометр «Анализатор удельной поверхности TriStar 3000»)

Осажденные порошки
Методы электронной микроскопии

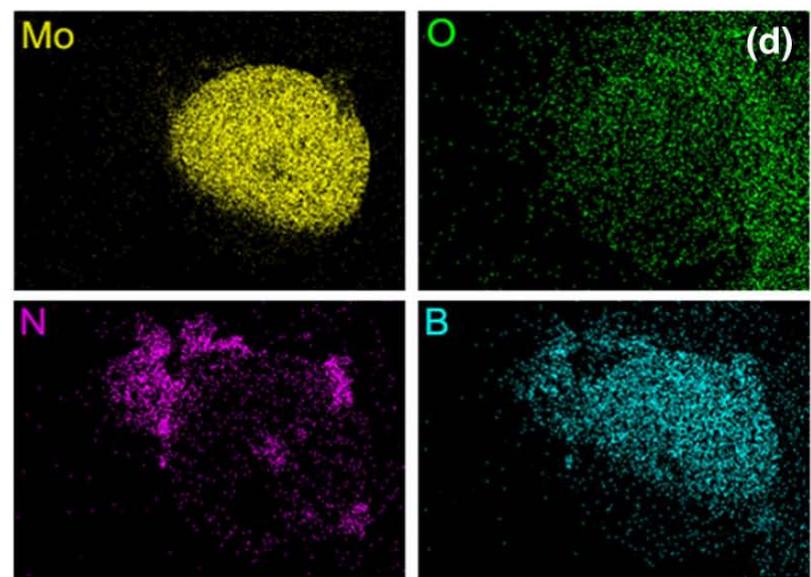
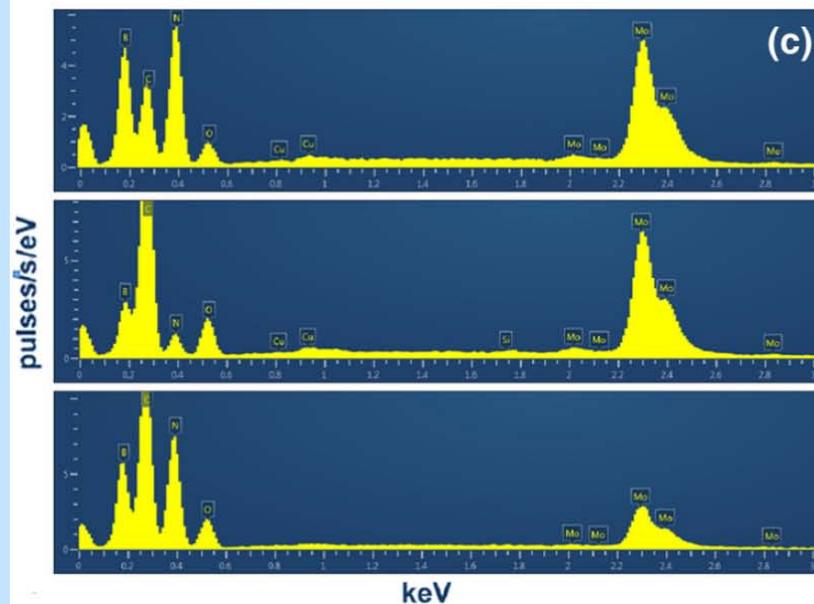
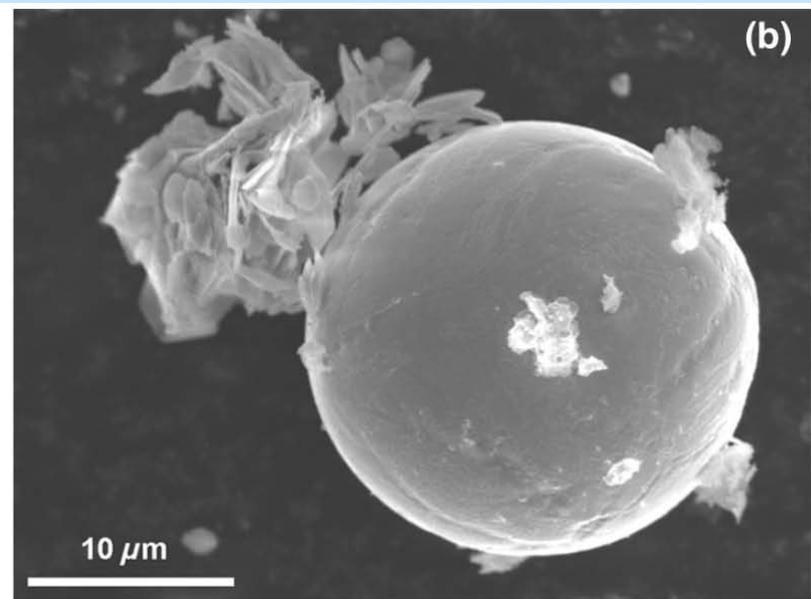
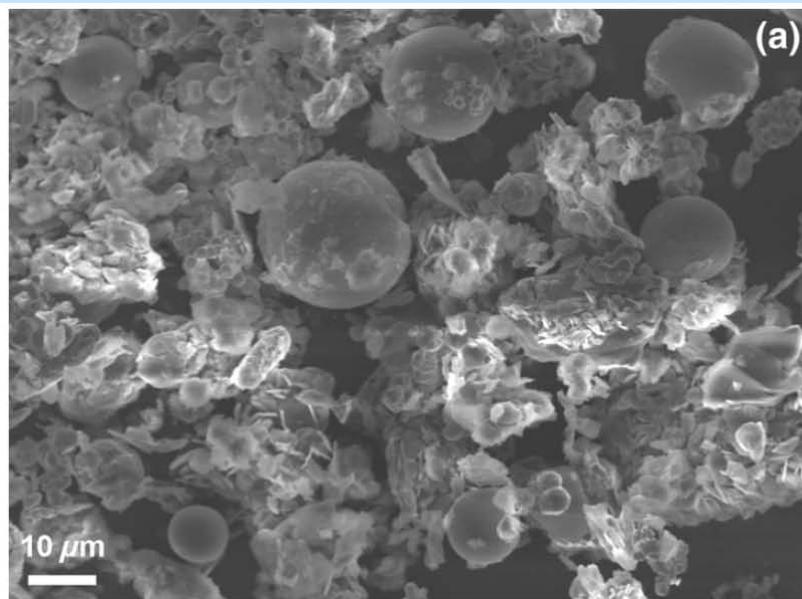
Математические (обработка данных в **адаптированной программе ImageJ, Python+OpenCV** [компьютерное зрение]).

Физико-химический состав

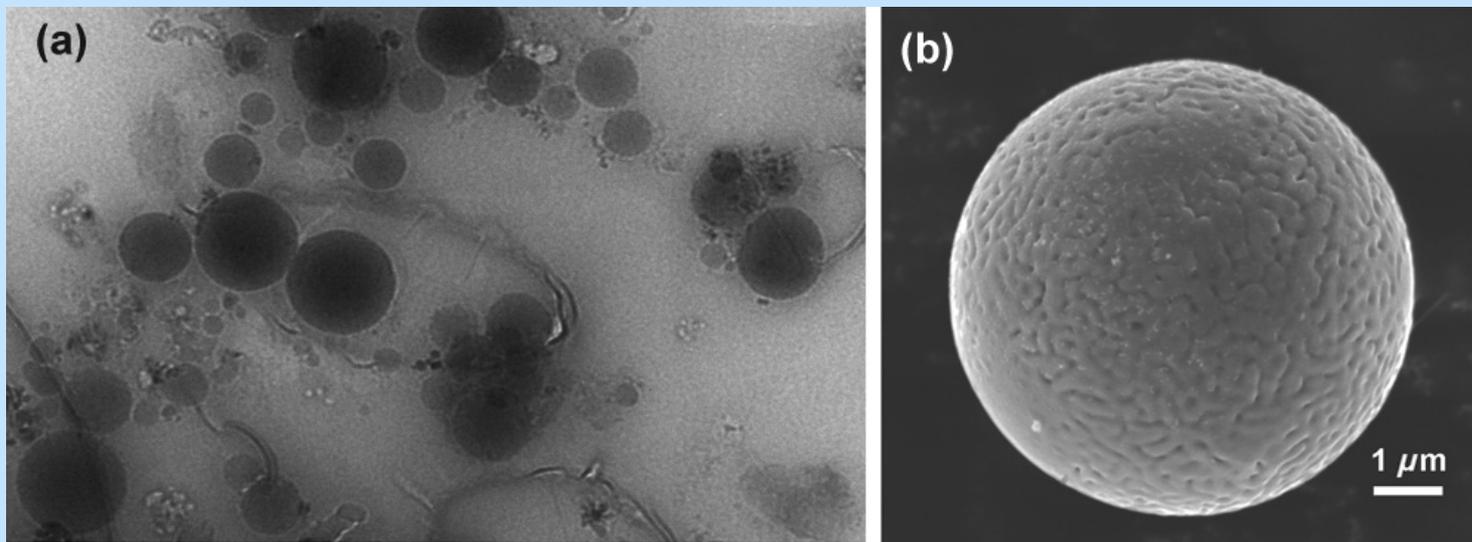
Методы электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп «JEOL JSM-6390LA»)

Элементный микроанализ (энергодисперсионного спектрометра «EX-54175JMX»)

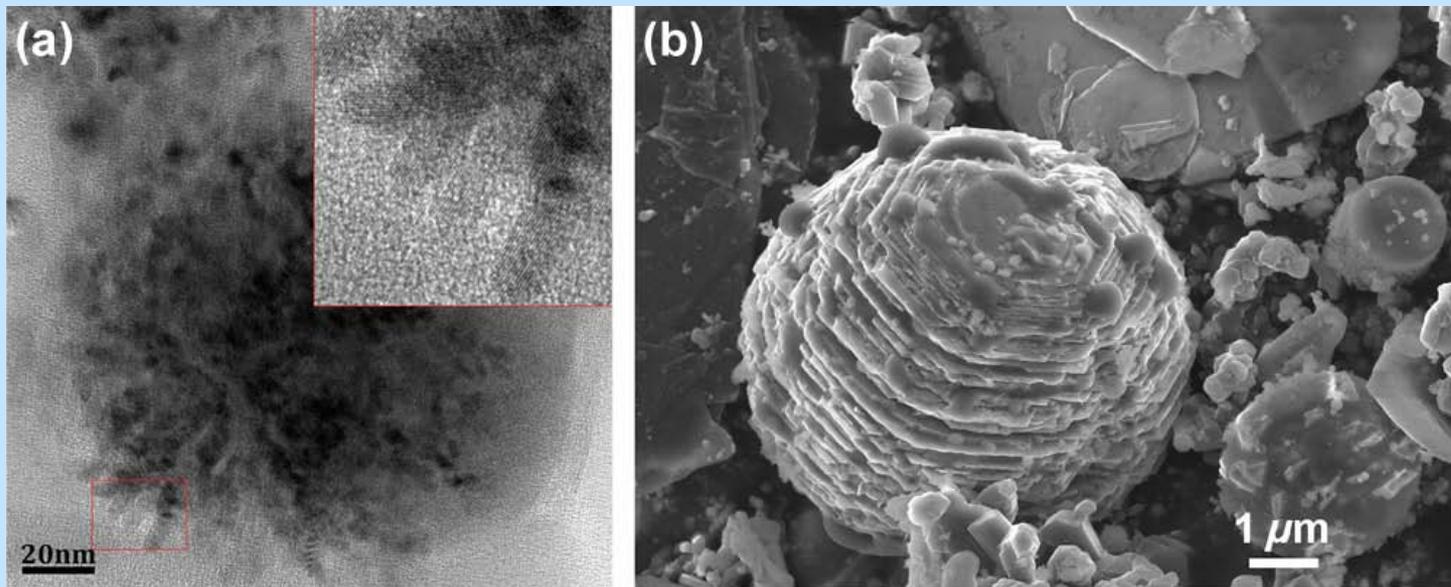
+ балансные измерения (проходящие, отраженные, падающие сигналы СВЧ), абсолютные измерения мощности излучения поточным калориметром, фиксация режимов работы гиротрона и др.



(a and b) Typical SEM images with different magnifications of the hexagonal BN deposited on molybdenum boride particles, and (c and d) sample composition analyzed by energydispersive x-ray (EDX) spectroscopy.



(a) Characteristic TEM and (b) SEM images of the synthesized molybdenum spherulites

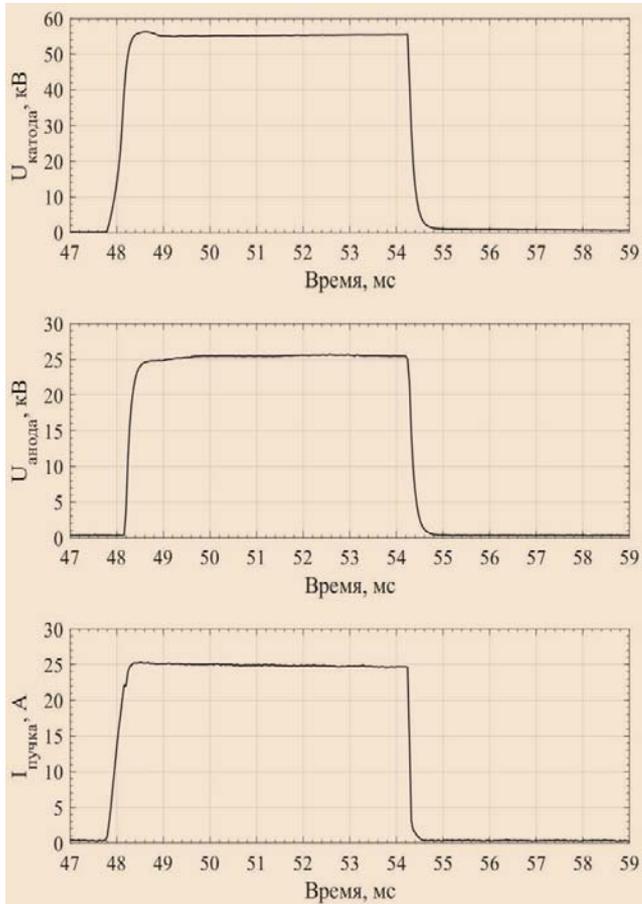


(a) Characteristic TEM and (b) SEM images of the synthesized titanium diboride spherulites. The inset in (a) displays the enlarged area

Сценарий эксперимента по синтезу веществ на УТС гиротроне

Мощность и длительность СВЧ излучения изменялась последовательно

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Р, кВт	200	250	250	300	300	350	350	350	400	400	400
$\tau_{из}$, мс	2	2	4	2	4	2	4	6	2	4	6

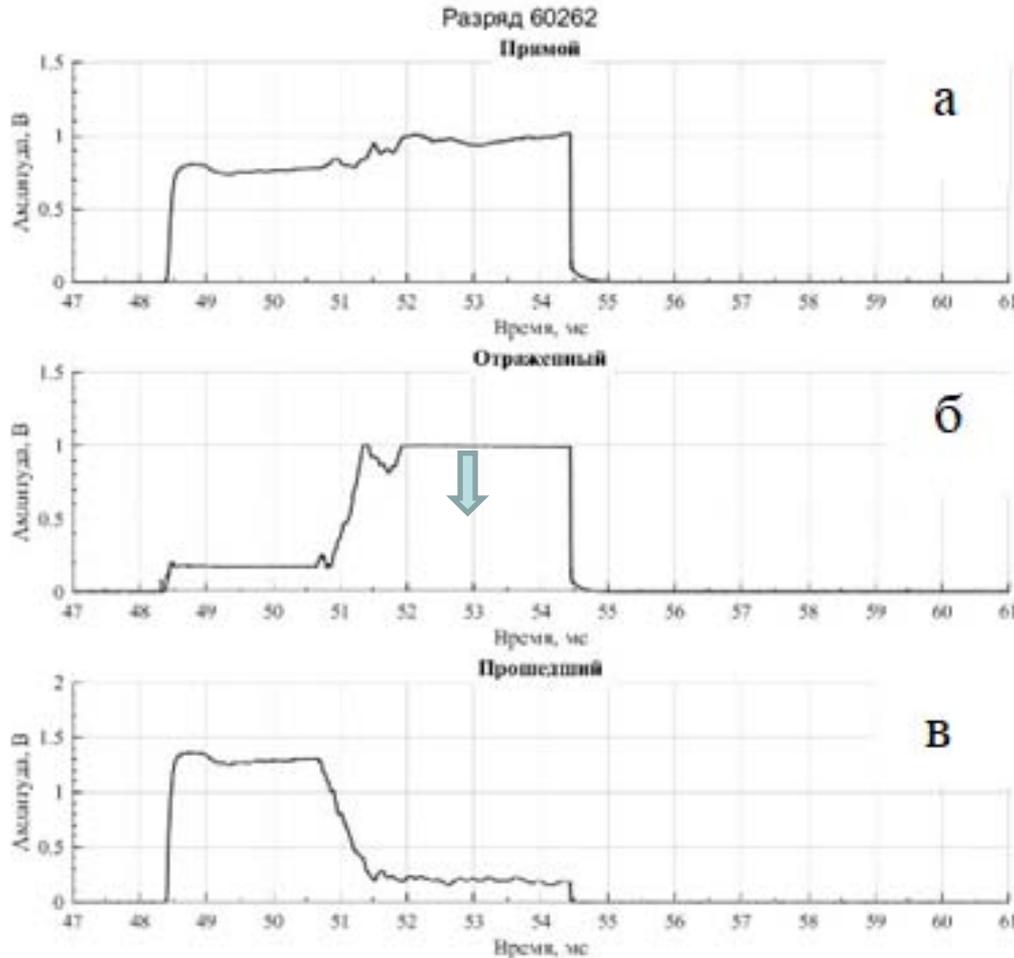


Временной ход
 ускоряющего
 напряжения катода
 (верхняя),
 напряжения анода
 (средняя кривая) и
 тока пучка (нижняя
 кривая).

Разряд №60624,
 мощность 400 кВт,
 смесь порошков Al_2O_3
 и Pt (10%)



Сценарий эксперимента по синтезу веществ



Начало пробы смеси порошков можно **определить по падению прошедшего сигнала** через смесь порошков металла и диэлектрика в при этом наблюдается значительное изменение отраженного сигнала

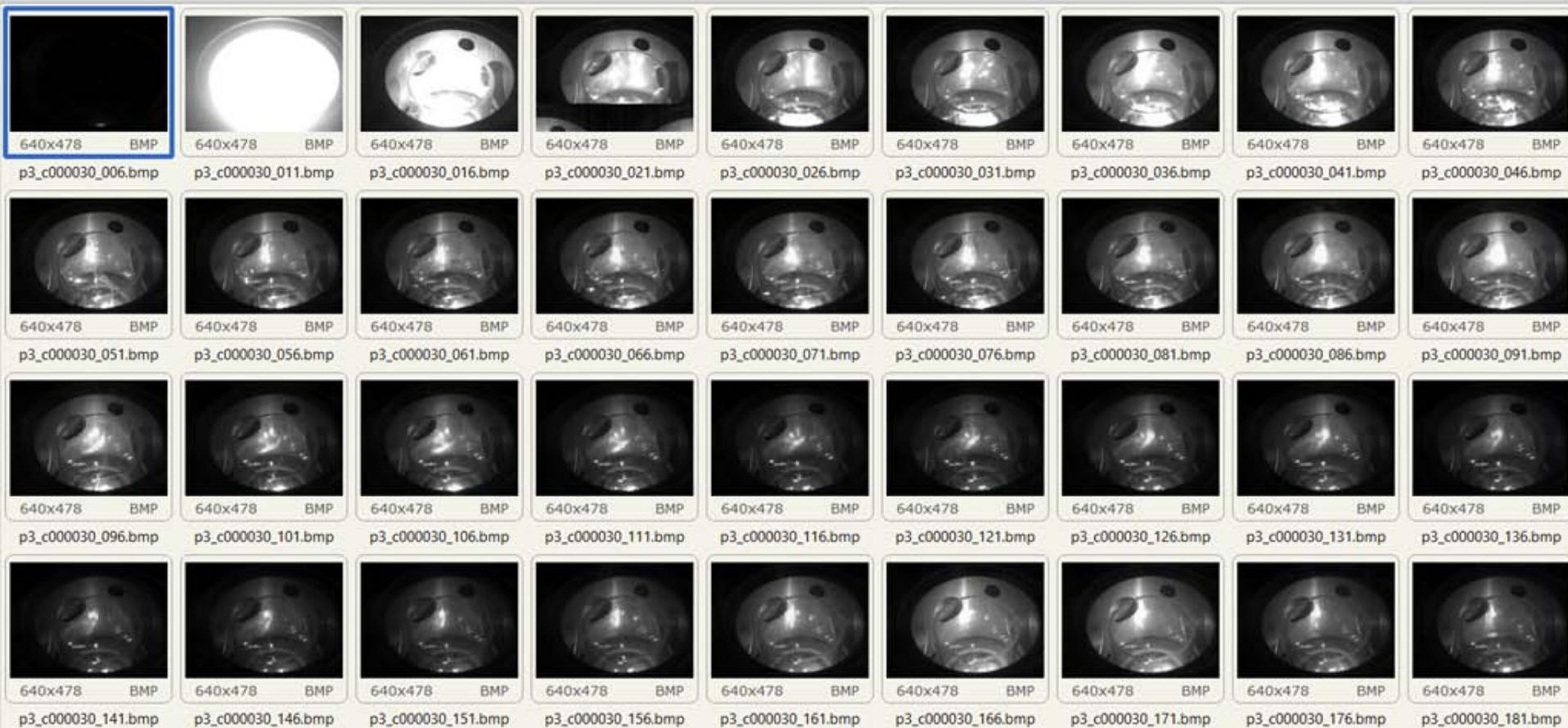
Произошел пробой смеси порошков. **Временной ход прошедшего через смесь порошков излучения резко падает, что свидетельствует о сильном поглощении**

Мощность СВЧ 400 кВт.
Длительность импульса 6 мс
Смесь порошков $Al_2O_3 + Pt$ (10%).

Смесь Al/Al₂O₃/меламин с соотношением 1:1:1 с карбораном в воздухе.

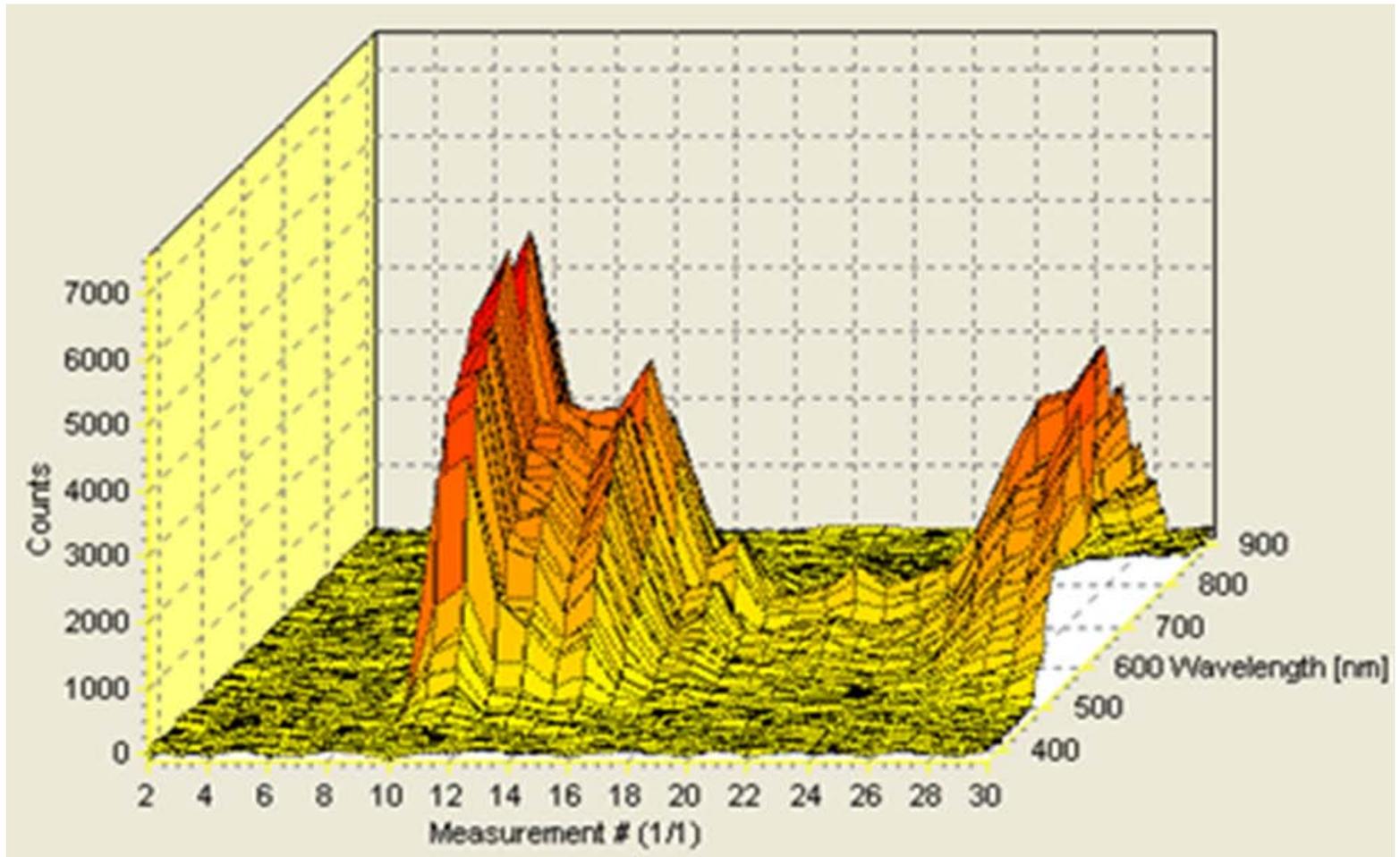
Мощность СВЧ 250 кВт, длительность 4 мс.

Интервал между кадрами 20 мс



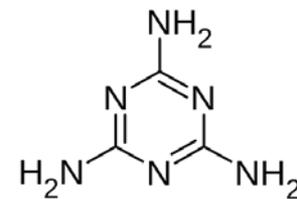
Для анализа структуры и элементного состава полученных материалов были использованы методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС)

Спектрально-временная 3D диаграмма автоколебательного режима для смеси порошков Al/AlN с карбораном



После выключения гиротрона (4 мс) над поверхностью порошка происходит самораспространяющийся высокотемпературный синтез, который длится во времени не менее 24 мс, затем после паузы около 20 мс, начинается второй цикл такого процесса. 17

Синтез структур микро- и нано-размеров в смесях порошков Al/Al₂O₃/меламин



меламин

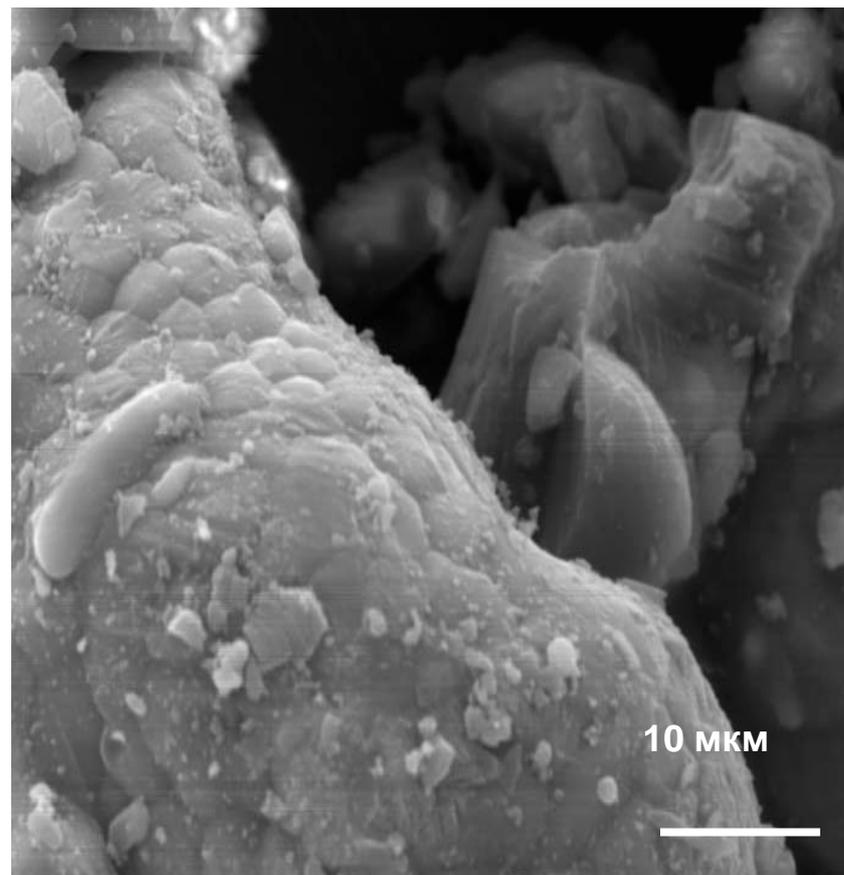
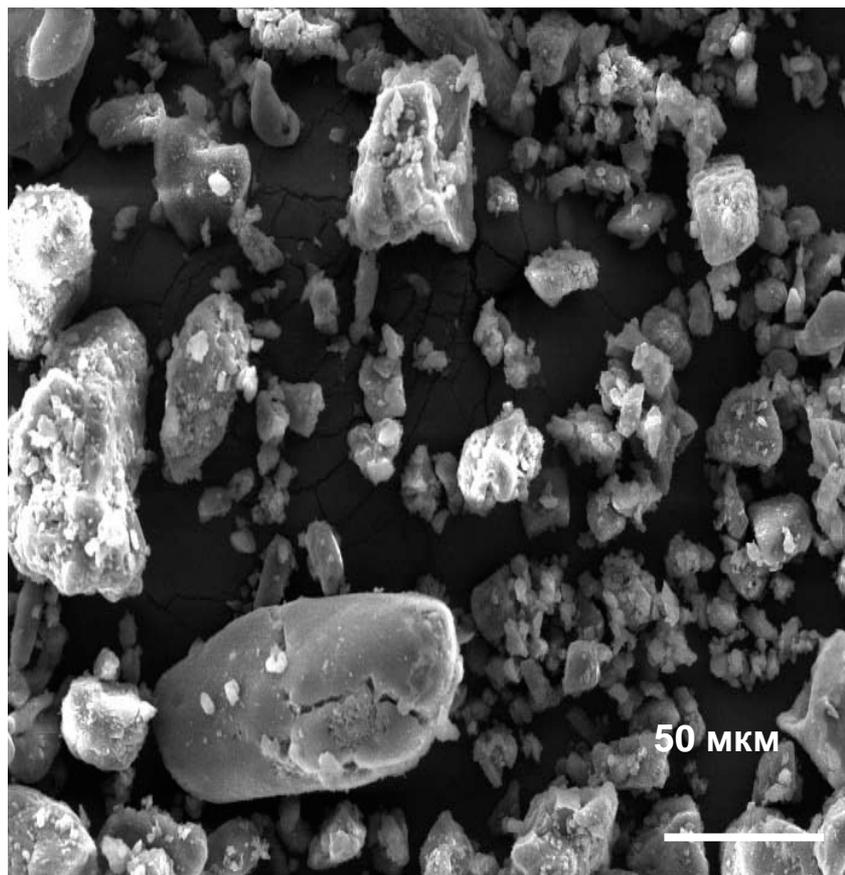
Было изучено более 200 разрядов в атмосфере азота.

Смесь порошков	Порошки в смеси	Мощность P, кВт	Δt , мс	Энергия, кДж
Al/ Al ₂ O ₃ / меламин	1:2:1	250	4	1
Al/ Al ₂ O ₃ / меламин	1:2:2	250	6	1,5
Al/ Al ₂ O ₃ / меламин	1:2:4	300	6	1,8

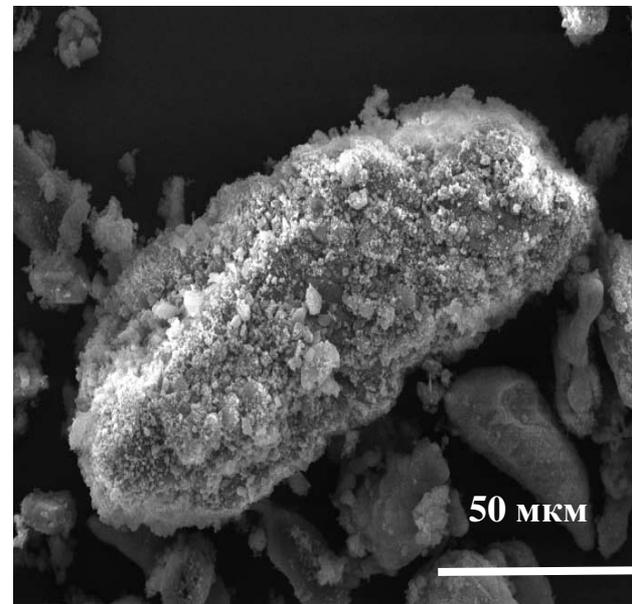
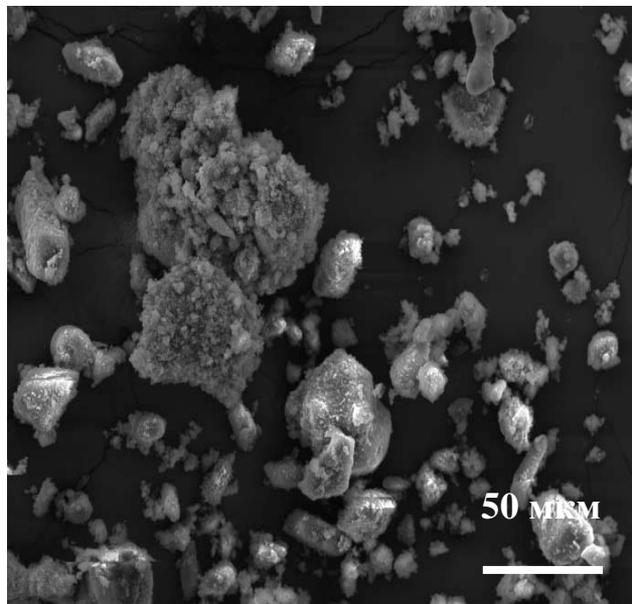
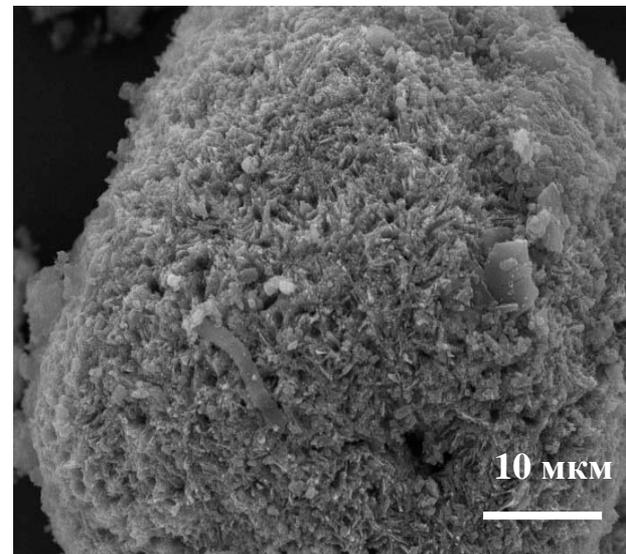
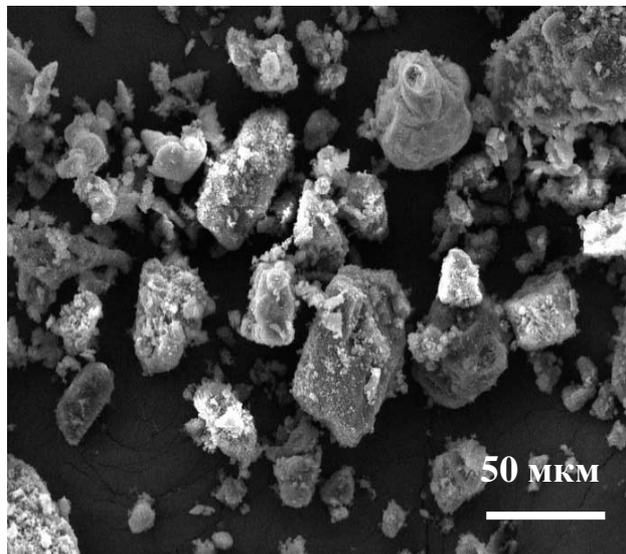
Порог перехода к процессам синтеза определялся:

- по уменьшению прошедшего СВЧ сигнала,
- по увеличению длительности свечения в реакторе, превышающего длительность СВЧ импульса гиротрона в несколько раз (до двух порядков),
- по появлению взвеси части в реакторе (появлению очагов кристаллизации вторичных структур веществ),
- по появлению молекулярных спектров в ГР-1,
- по напылению на кварцевые цилиндры веществ.

Al/Al₂O₃/меламин с в различных соотношениях с катализатором карбораном

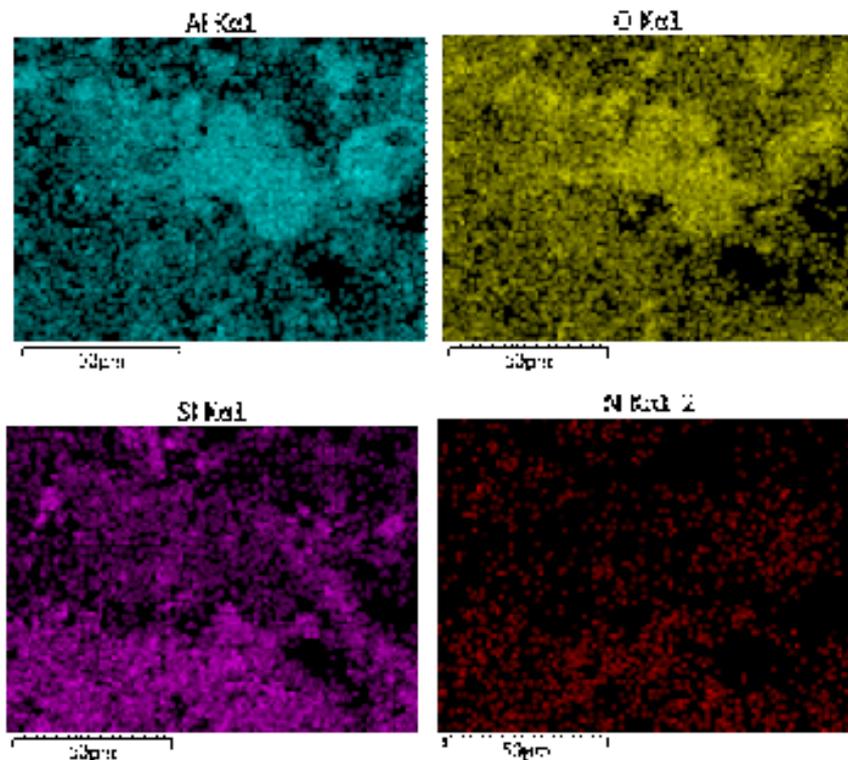
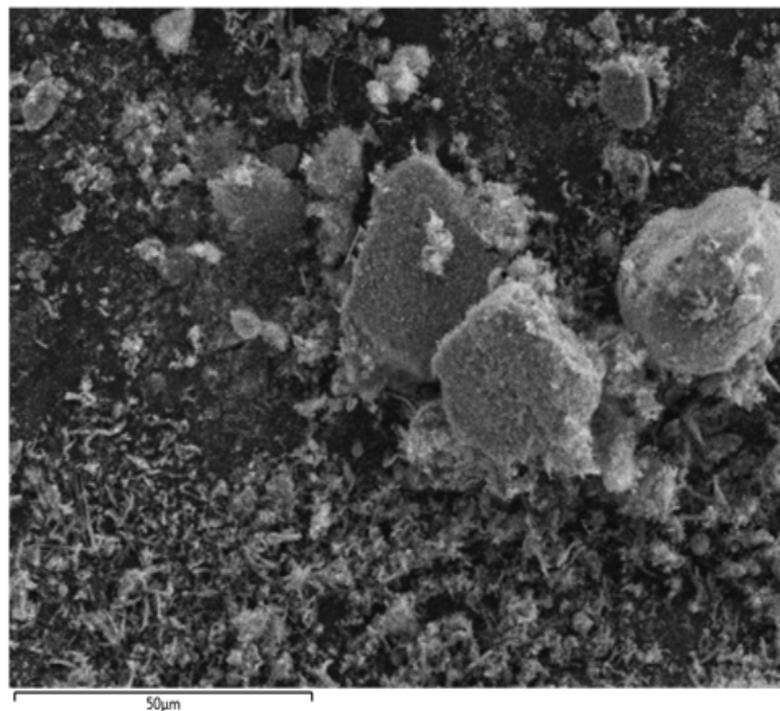


Для образца Al/меламин в соотношении 1/1 на поверхности видны лишь отдельные наноструктуры.



Для образца Al/меламин в соотношении 2/1 наблюдается плотное наноструктурированное напыление на поверхности крупных частиц. Для образца Al/меламин в соотношения 3/1 поверхность полностью покрыта наноструктурами толщиной несколько мкм

Синтезированные микроструктуры и их морфологический состав Al/Si_3N_4 (4:2) в воздухе



Необходимо дополнить данными рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Discover A25 DaVinci Design. Радиус гониометра 280 мм. Источник излучения – керамическая рентгеновская трубка Siemens KFL, размеры фокуса: 0.4 мм x 12 мм. Режимы съемки: излучение $CuK\alpha$, $K\beta$ -фильтр, $U=40$ кВ, $I=40$ мА, геометрия Брэгг-Брентано, коллиматоры Соллера 2.5 0, щель – 0.638 мм, детектор LYNXEYE.

Катализатор — это вещество, который ускоряет протекание химической реакции, не подвергаясь при этом необратимому изменению. Катализаторы важны не только для химической промышленности, но также и для решения экологических проблем.

Носитель (подложка) **катализатора** представляет собой малоактивный или инертный материал, выполняющий функцию стабилизации на своей поверхности частиц каталитической активной фазы.

К основным требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов, относят большую площадь поверхности, термостойкость, химическую инертность, механическую прочность.

Керамические структуры с высокой удельной поверхностью используются в качестве носителей для катализаторов:

- для очистки выхлопа бензиновых и дизельных автомобильных двигателей;
- для процессов химической и нефтеперерабатывающей промышленности;
- для очистки выбросов электростанций и других предприятий промышленности.



Получение оксидов, нитридов и оксонитридов

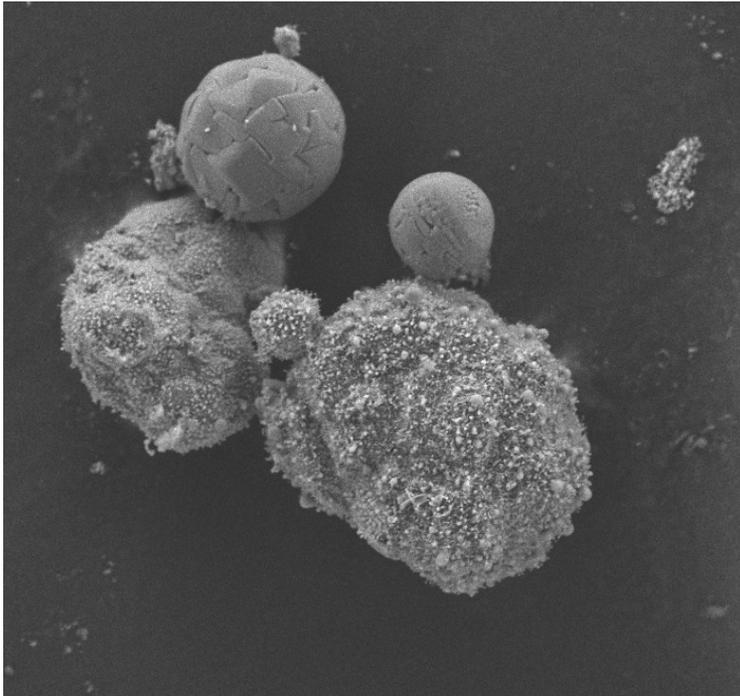
1. Al + AlN в, соотношение по молям 1:4, 1:2, 1:1

Результат – формирование новой **оксидной** и **оксонитридной** фазы.

2. Al + Si₃N₄, в воздухе, соотношение Al:Si по молям 1:5, 2:4, 3:3, 4:2 – то же самое.

3. Al + Al₂O₃-сорт в азоте, соотношение по молям 1:4, 1:2, 1:1 – предполагается, что будет происходит азотирование оксида алюминия и/или самого алюминия с образованием оксонитрида и/или нитрида алюминия.

10 вариантов смесей порошков металла и диэлектрика

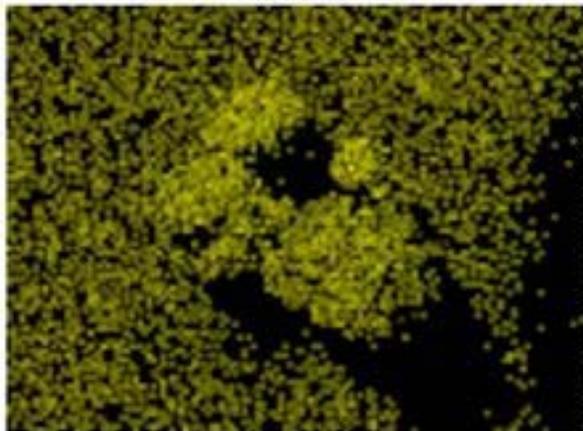


Смесь порошков Al + Al₂O₃-сорт (γ -фаза) в азоте (1:1)

Микроволновый пробой и инициация цепных плазмохимических реакций произошли при максимальном содержании металла в порошке при мощности гиротрона 350 кВт и длительности импульса 6 мс (энергии СВЧ 2.1 кДж).

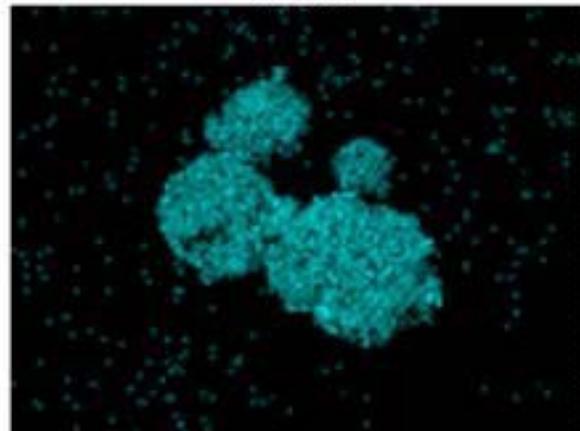
Состав синтезированных микро-структур

O K α 1



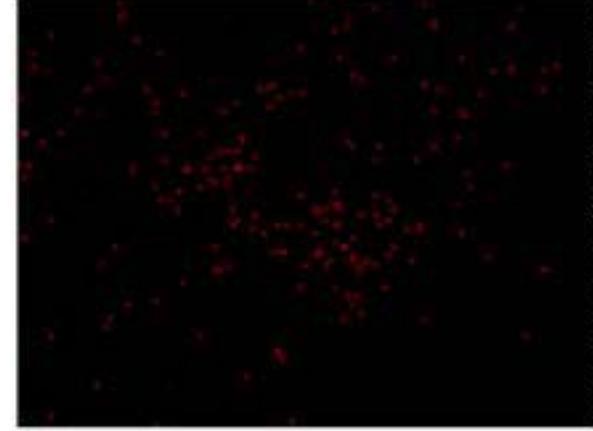
50 μ m

Al K α 1



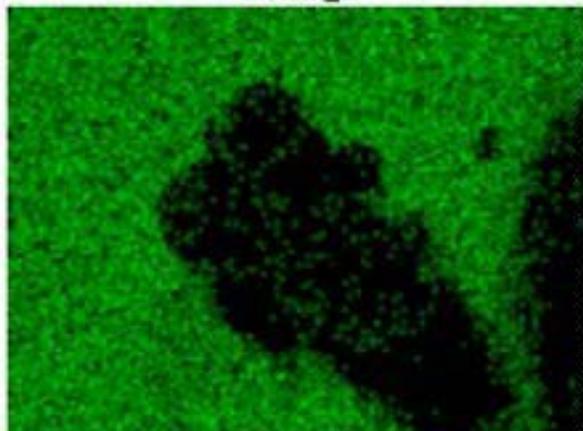
50 μ m

N K α 1_2



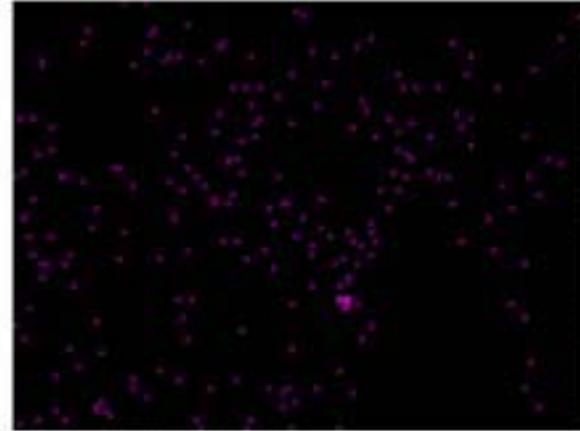
50 μ m

C K α 1_2



50 μ m

Si K α 1



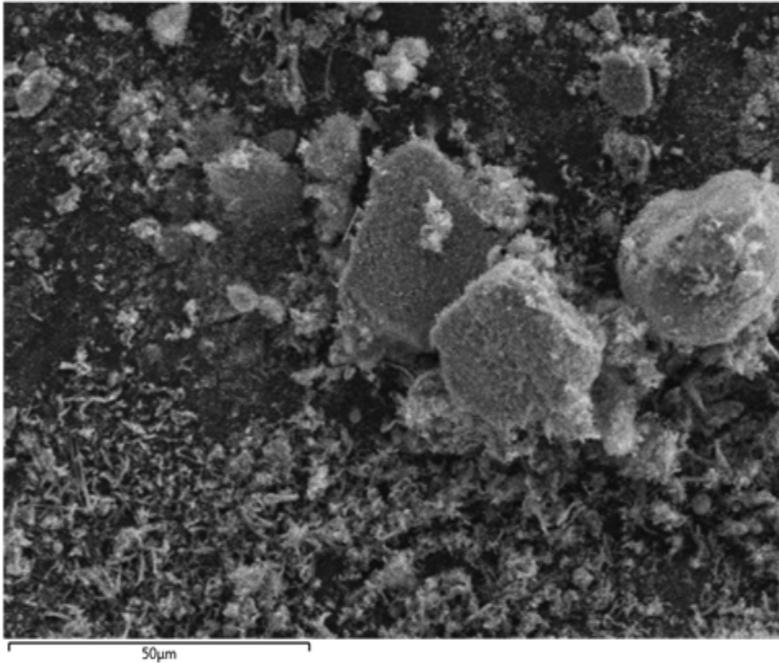
50 μ m

Cl K α 1



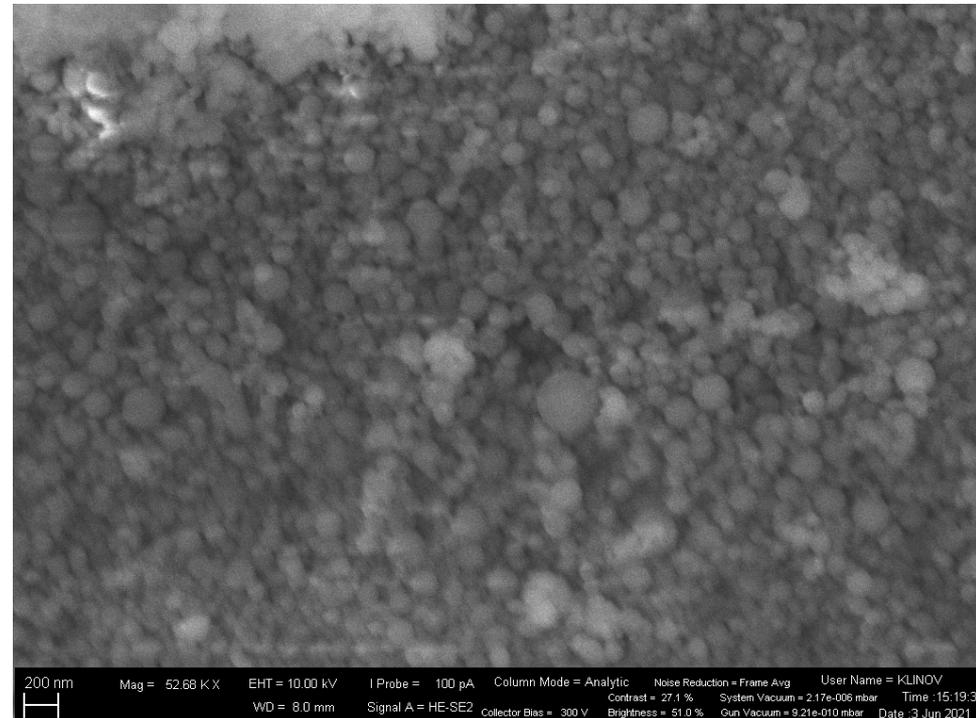
50 μ m

Синтезированные микроструктуры

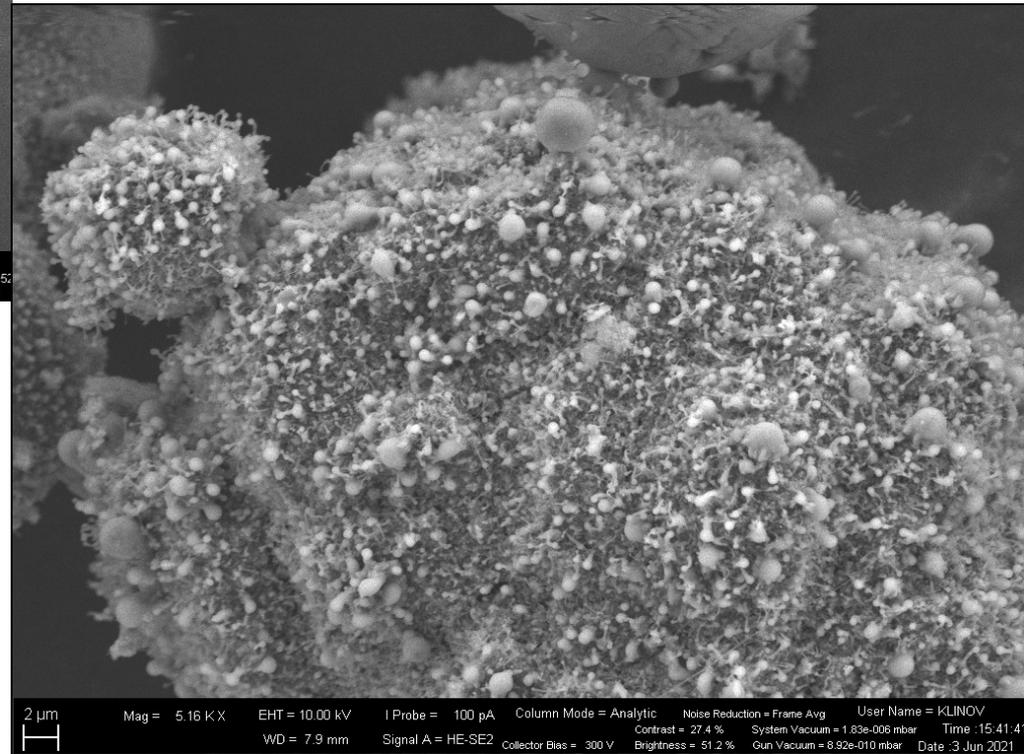


Изображение поверхности микрочастиц $\text{Al/Si}_3\text{N}_4$ (4:2) синтезированных в воздухе

Синтезированные наноструктуры, полученные в смесях порошков $\text{Al/Si}_3\text{N}_4$ (4:2)

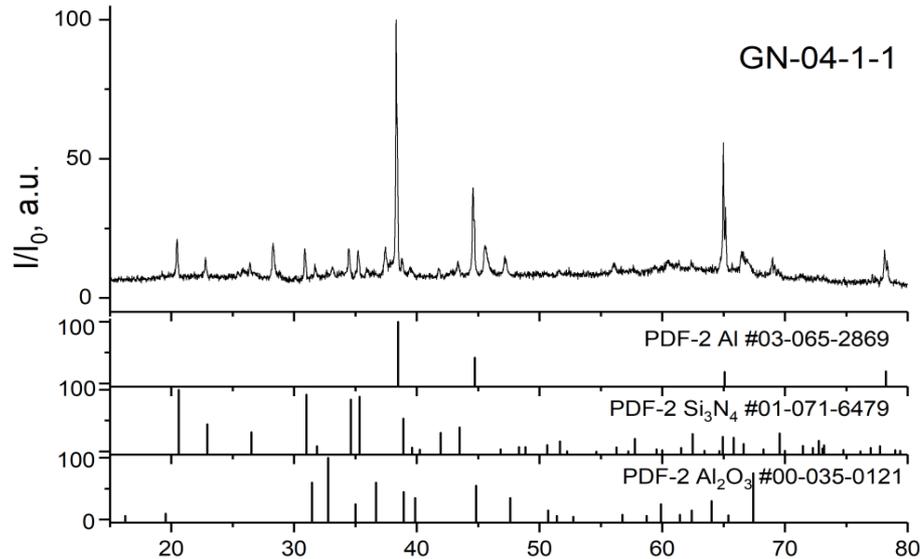


Синтезированные микроструктуры



Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных микроструктур

GN-04-1-1 Al/Si₃N₄ = 4:2 (на воздухе) (верхняя часть трубки)



Рентгенограмма образца GN-04-1-1. Анализ рентгенограммы выявил наличие трех фаз. Основной является алюминий, проиндицированный в кубической гранецентрированной решетке с параметром решетки $a=4.056(2)$ Å. Рассчитанный параметр решетки сходится с параметром решетки для алюминия ($a=4,050$ Å) в базе данных PDF 03-065-2869. Второй фазой является Si₃N₄, проиндицированный в гексагональной примитивной решетки с параметрами решетки $a=7.808(4)$ Å, $c=5.641(3)$ Å (PDF 01-071-6479, $a=7.7539$ Å, $c=5.610$ Å). Третьей фазой является оксид алюминия моноклинной модификации, который был проиндицирован с параметрами решетки $a=5.642(5)$ Å, $b=2.865(2)$ Å, $c=11.77(1)$ Å, $\beta=103.68(9)$, которые сходятся с рентгеновской базой данных (PDF 00-035-0121, $a=5.6200$ Å, $b=2.9060$ Å, $c=11.7900$ Å, $\beta=103,79$).

Выбор создания наиболее массово применяемых современной химической промышленностью класса **гетерогенных катализаторов – на основе платины и палладия**, нанесенных на оксидные, нитридные, а также оксонитридные носители, в качестве основного направления отработки технологии обоснован как с точки зрения использования всех её возможностей, так и востребованности самих получаемых материалов. Данные катализаторы находят широкое применение в процессах гидрирования/дегидрирования, риформинга, а также очистки (дожигания) отходящих газов промышленности, в том числе и для двигателей внутреннего сгорания.

Катализаторы гидрирования/дегидрирования

Параметр	Escat 1241 (Strem Chemicals Inc)	ПК-25У (Нижегородские сорбенты)	ПК-50У (Нижегородские сорбенты)	РК-404 (Редкинский катализаторный завод)	КДС (Щелковский катализаторный завод)	Предлагаемая технология (ожидаемый эффект)
Носитель	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрытый $\gamma\text{-Al}_5\text{O}_6\text{N}$
Металл	Палладий	Палладий	Палладий	Палладий	Палладий	Палладий
Содержание металла	5%	0.25%	0.50%	1.8-2.0%	1%	0.25-1%
Температура эксплуатации	100-300°C	60-100°C	60-100°C	45°C	100-300°C	100-600°C
Рабочее давление	0.5-1.0 МПа	3.5 МПа	3.5 МПа	0.6 МПа	-	До 20 МПа
Активность	> 85%	> 75%	> 75%	> 95%	> 75%	> 90%
Селективность	> 90%	-	-	-	-	> 95%
Срок службы до регенерации	24 месяца	24 месяца	24 месяца	12 месяцев	24 месяца	> 30 месяцев



Синтез структур микро- и нано-размеров в смесях порошков Pd/Al₂O₃ и Pd/SiO₂

Изучены процессы, протекающие под воздействием излучения мощного импульсного гиротрона, в смесях порошков Pd/Al₂O₃ и Pd/SiO₂ с катализатором (карбораном).

Найдены пороговые условия для развития цепных самораспространяющегося высокотемпературного синтеза по мощности гиротрона и длительности СВЧ импульса для порошков с разным содержанием палладия (1%, 5%, 10%).

Пороговые условия по энергии гиротрона составляли 1-2 кДж, несколько уменьшались с увеличением доли палладия.

Наблюдалась тенденция уменьшения энергии перехода к реакциям СВС с уменьшением среднего размера частиц палладия в исходном порошке (точные измерения проведены не были).

В каждой из смесей было осуществлено по ~200 микроволновых разрядов гиротрона при превышении порогов по инициации цепных процессов

Синтезировано достаточное количество (от 0,5 г до 1 г) вторичных порошков, состоящих из частиц микро- и нано-размеров для проверки на каталитические свойства для реакций дегидрации циклоалканов

Эволюция температуры поверхности по спектральным измерениям

Смесь порошков	% Pd	Δt_1 , мс	t_1 , мс	T_1 , кК	T_5 , кК
Pd + Al ₂ O ₃	1	0	1,1	2,9 ± 0,2	2,7 ± 0,2
Pd + Al ₂ O ₃	5	1,1	1,1	2,8 ± 0,2	2,6 ± 0,2
Pd + Al ₂ O ₃	10	0	2,5	2,8 ± 0,2	2,7 ± 0,2

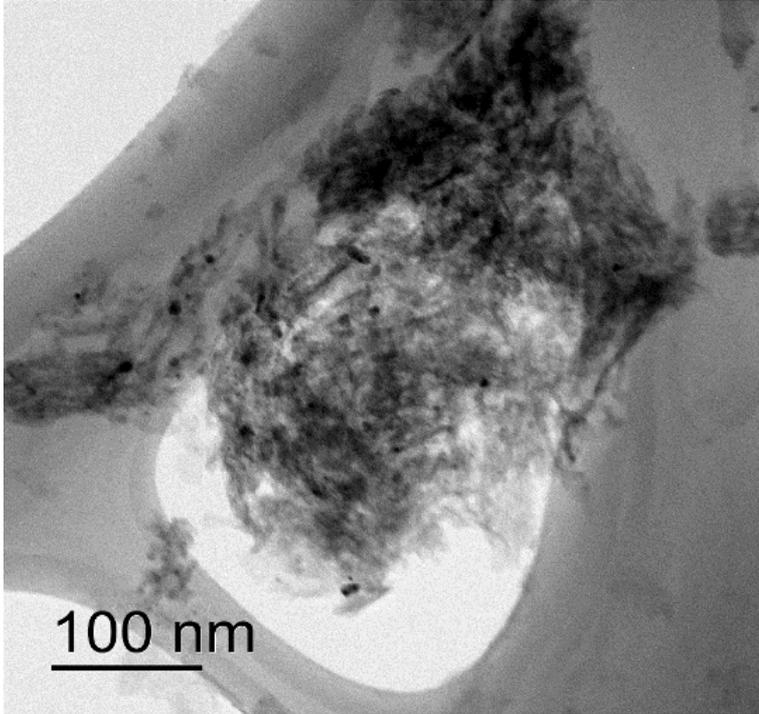
Δt_1 – задержка регистрации первого представленного спектра относительно начала импульса гиротрона, t_1 – время экспозиции для каждого спектра в данном разряде, T_1 – температура, определённая по первому рассматриваемому спектру, T_5 – температура, определённая по спектру, который через 7 мс после начала импульса гиротрона.

Разлет частиц для смесей порошков Pd/Al₂O₃ и Pd/SiO₂

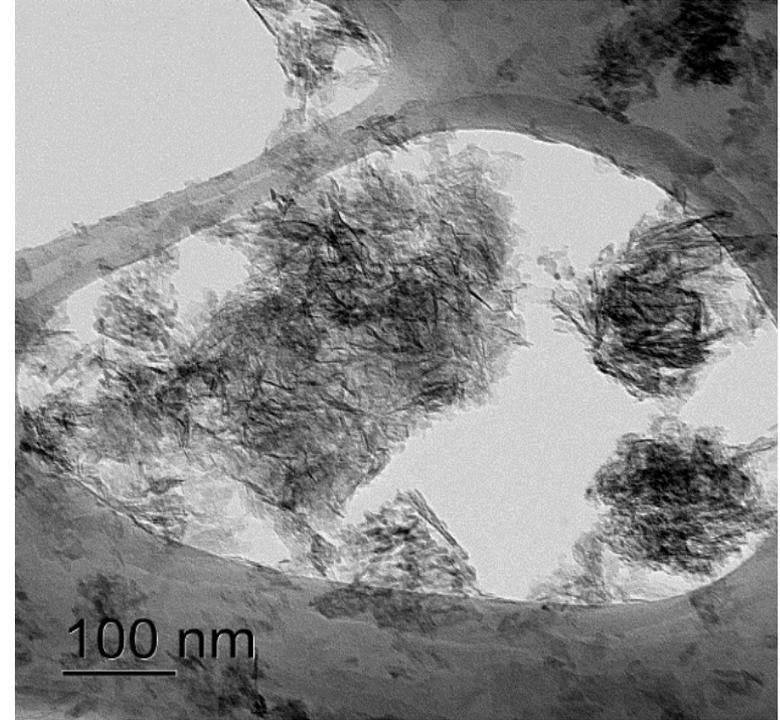


динамического диапазона камеры не хватает для разрешения свечения частиц после выключения СВЧ более чем на 40 мс.

Образцы оксидных и нитридных материалов микро- и нано-размеров на основе Al (Al_2O_3) и Si (SiO_2)

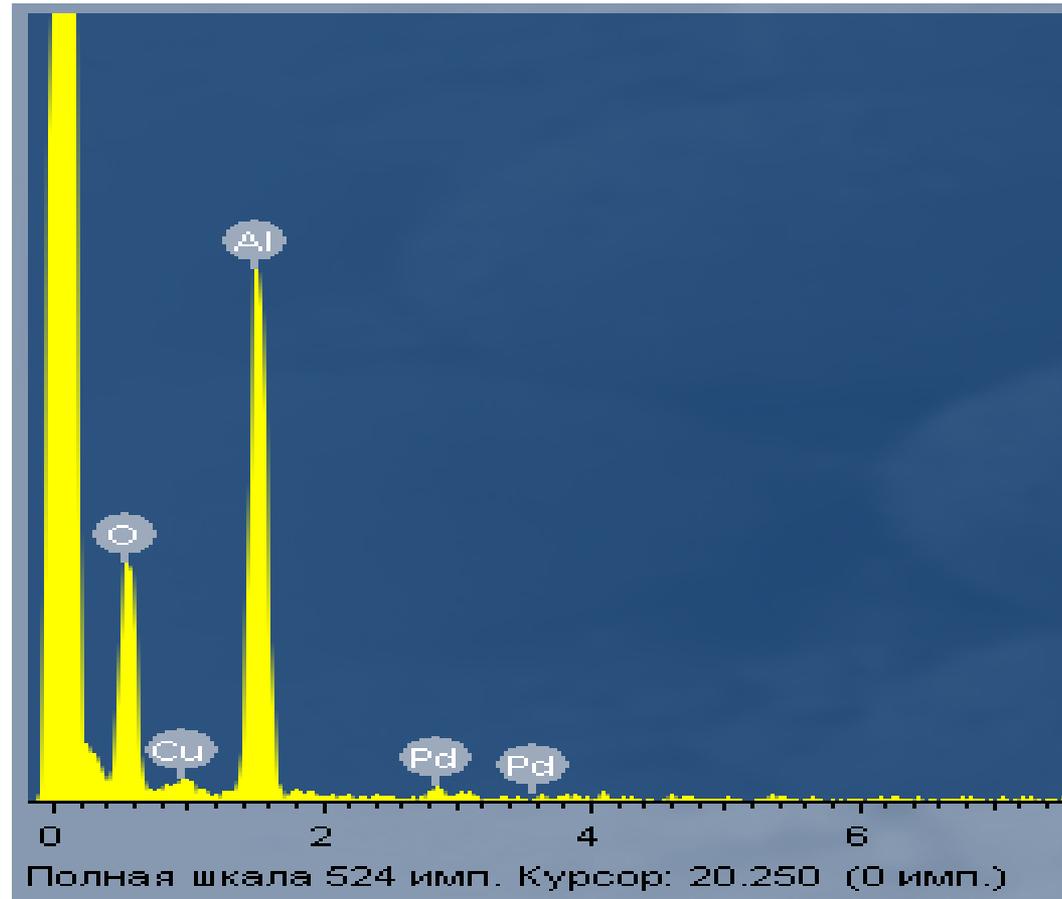


Микрофотография синтезированного образца. Смесь порошков Pd/ Al_2O_3 (1 % палладия). Мощность гиротрона 250 кВт, длительность импульса СВЧ 4 мс



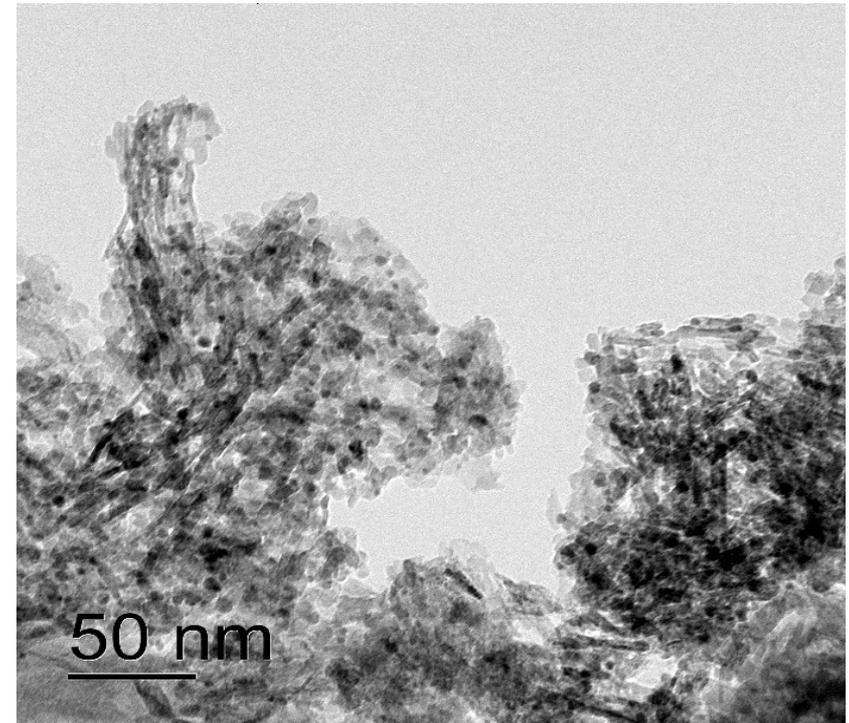
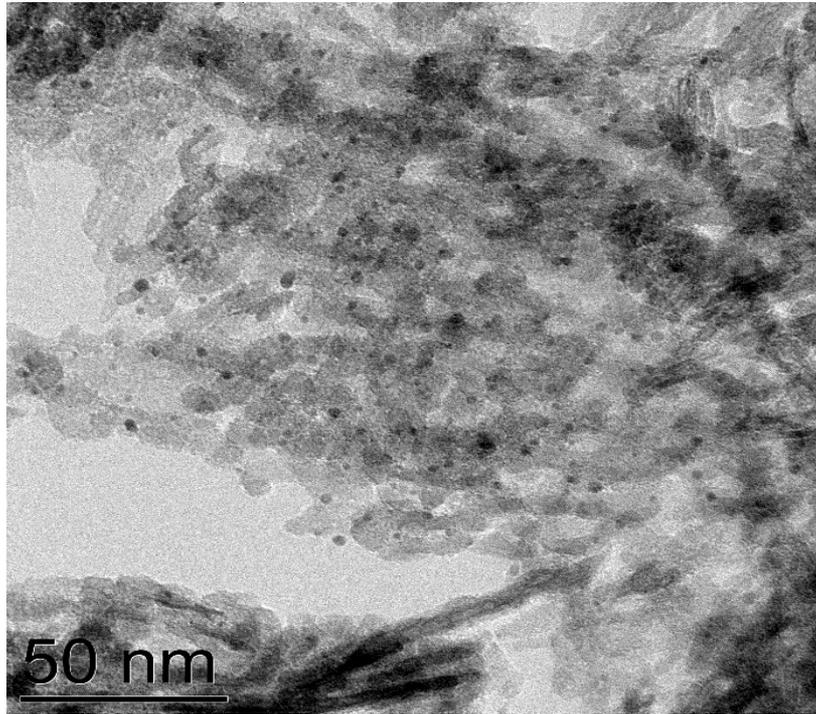
Микрофотография синтезированного образца. Смесь порошков Pd/ SiO_2 с 1 % палладия. Мощность гиротрона 250 кВт, длительность импульса СВЧ 6 мс

Рентгенофазовый состав образцов



Смесь порошков Pd/Al₂O₃ (1 % палладия). Мощность гиротрона 250 кВт, длительность импульса 4 мс. Рентгенофазовые спектры показывает перенос палладия на образцы.

Влияние микроволнового разряда на морфологию, размер и зарядовое состояние частиц Pd в Pd/Al₂O₃



Для всех исследованных образцов катализаторов с содержанием Pd в 0.1, 0.5 и 1.0 масс.% средний размер частиц палладия не превышает 10 нм и не претерпевает существенных изменений при плазмохимической обработке. Не наблюдается в обработанных образцах и образования отдельных крупных агломератов. Также не изменяется морфология частиц палладия – преобладающей формой является сферическая с незначительными отклонениями.

Синтез микро- и наночастиц оксидов алюминия и кремния с нанесенными частицами платины

Эксперименты для определения возможности получения катализаторов типа «металл на оксидном носителе» из смеси порошков металла и оксида.

Используемые носители: Al_2O_3 -сорт – коммерческий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 (+ TiO_2 для определения параметров процесса).

Используемый порошок металла: Pt чернь (1984г.) в первой сессии экспериментов.

В 2-4 сессиях порошок Pt был химически переработан (свежеприготовлен).

Используемые катализаторы: борная кислота (H_3BO_3), карборан ($\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$)

Масса каждой используемой смеси – от 1,5 до 10 г,

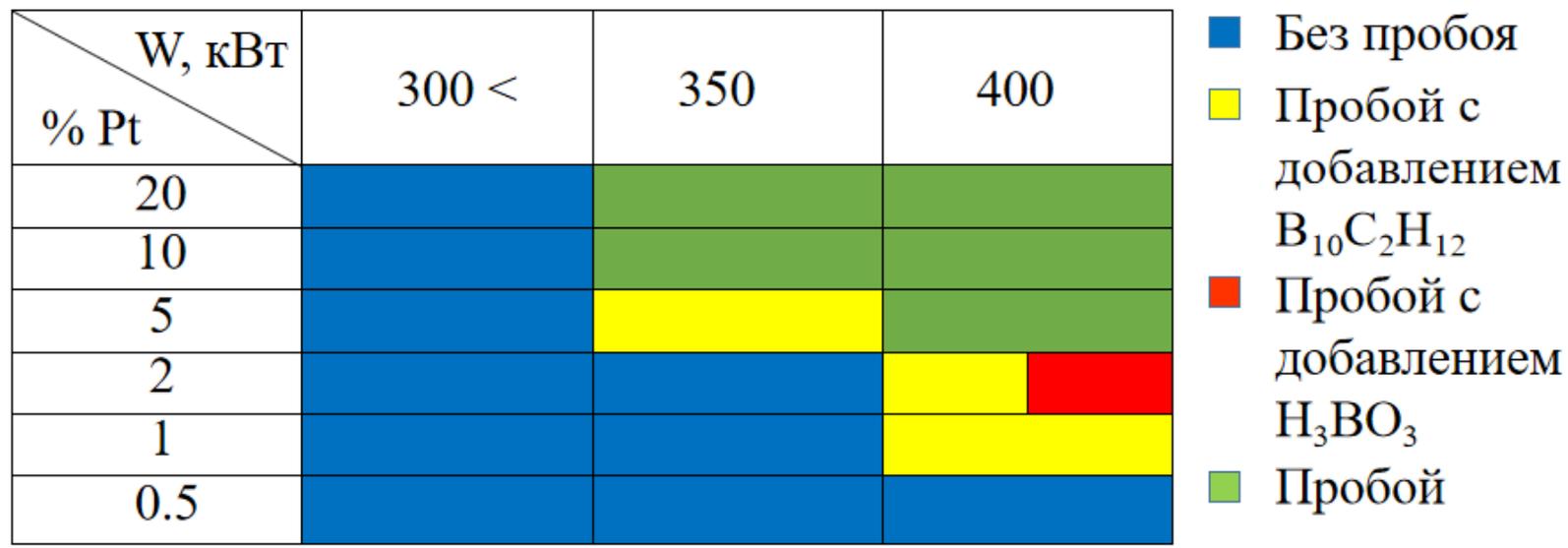
Проводилась обработка импульсами гиротрона смесей порошков оксидов и платины с содержанием платины в 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 и 20% по массе.

Синтез микро- и наночастиц оксидов алюминия и кремния с нанесенными частицами платины

Общий код образца	Состав	Виды проб	Код пробы	<u>Импульсы</u> <u>гиротрона</u>	Переданные на анализ
АЛЮМИНИЕВАЯ СЕРИЯ					
AL-08-1	Al ₂ O ₃ /Pt 2% без катализатора воздух	порошок	AL-08-1-1	60855- 60883	РФА, ПЭМ, СЭМ
		верхняя часть порошка	AL-08-1-2		
		нижняя часть порошка	AL-08-1-3		
AL-08-2	Al ₂ O ₃ /Pt 1% (снс) без катализатора воздух	порошок	AL-08-2-1	60911- 60921	РФА, ПЭМ, СЭМ
		верхняя часть порошка	AL-08-2-2		
		нижняя часть порошка	AL-08-2-3		
AL-08-3	Al ₂ O ₃ /Pt 10% карборан 10% воздух	порошок	AL-08-3-1	60938- 60948	РФА, ПЭМ, СЭМ
		верхняя часть порошка	AL-08-3-2		
		нижняя часть порошка	AL-08-3-3		
		трубка	AL-08-3-4		

Эксперименты со смесью порошков диэлектрик + Pt

Результаты балансных измерения для смеси порошков Al_2O_3/Pt



Рентгенофазовый состав образцов

Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'

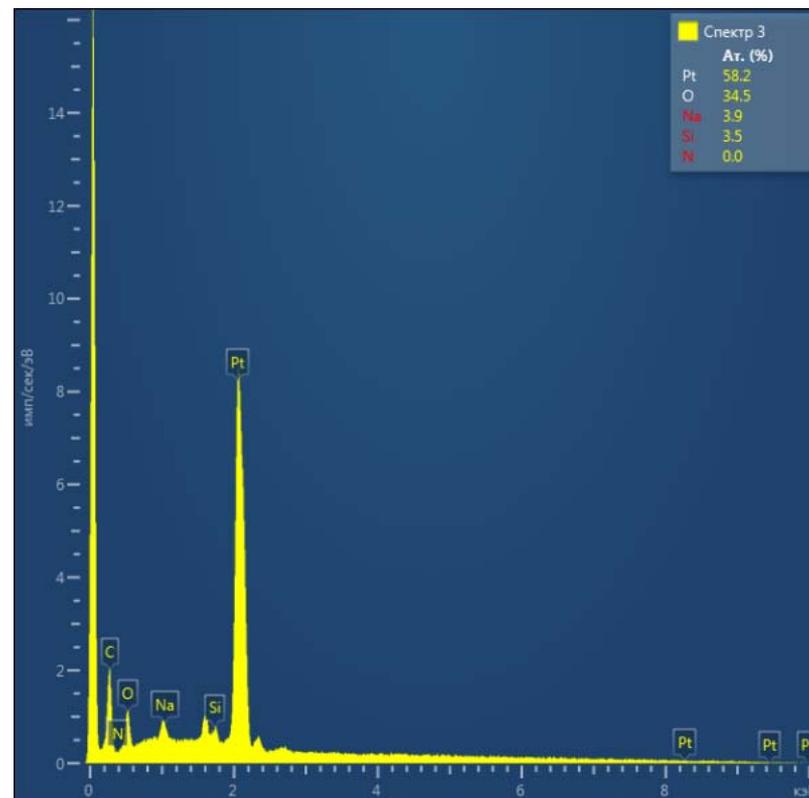
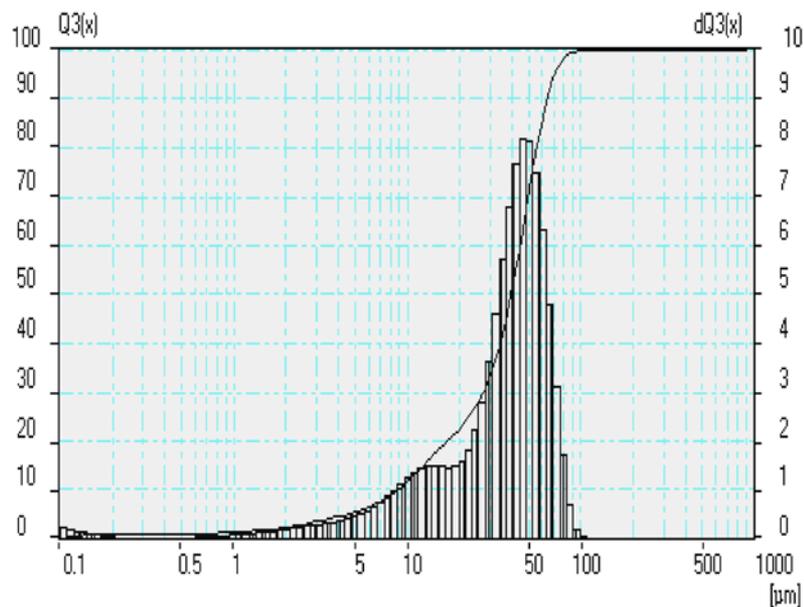
№4

Interpolation Values... C:\Program Files\la22 32\fritsch\0.1-100.FPS

***** % <=	0.100 µm	1.0 % <=	0.500 µm	1.3 % <=	1.000 µm
3.5 % <=	3.000 µm	4.5 % <=	4.000 µm	5.5 % <=	5.000 µm
11.6 % <=	10.000 µm	22.7 % <=	20.000 µm	70.4 % <=	50.000 µm
97.1 % <=	75.000 µm	100.0 % <=	100.000 µm		

Interpolation Values... C:\Program Files\la22 32\fritsch\10_90.FPV

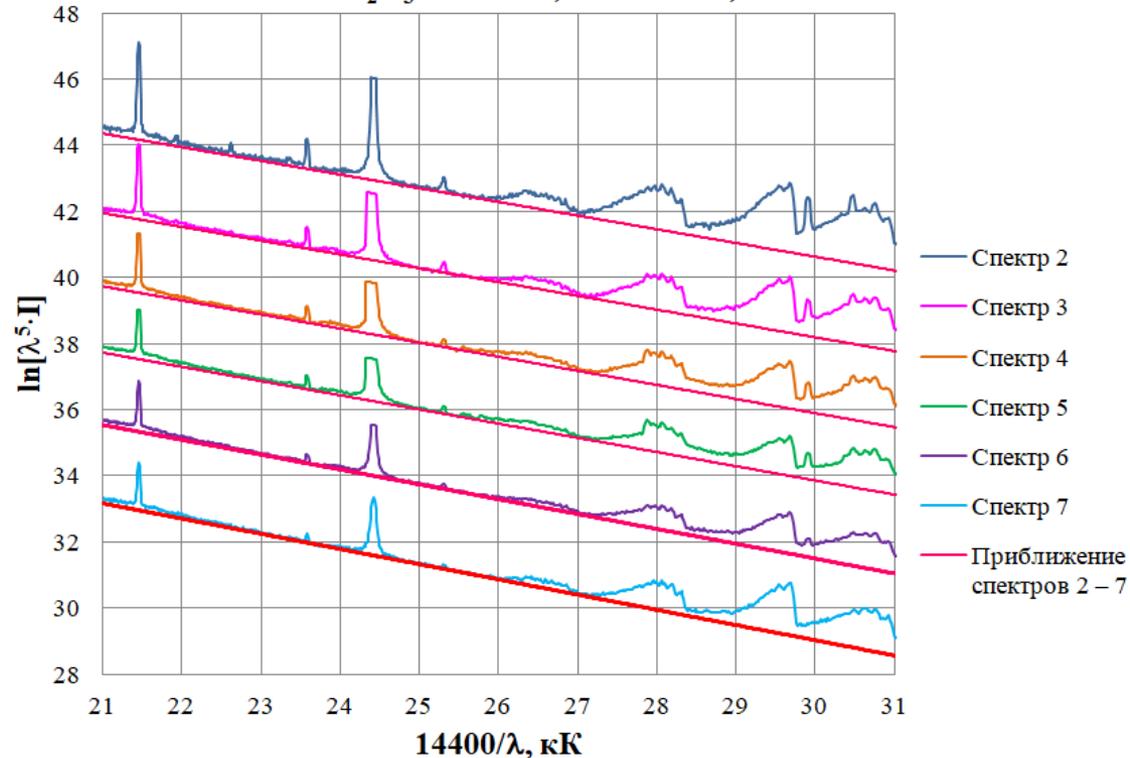
10.0 % <=	8.841 µm	20.0 % <=	16.968 µm	30.0 % <=	27.434 µm
40.0 % <=	34.291 µm	50.0 % <=	39.588 µm	60.0 % <=	44.560 µm
70.0 % <=	49.762 µm	80.0 % <=	55.714 µm	90.0 % <=	63.890 µm



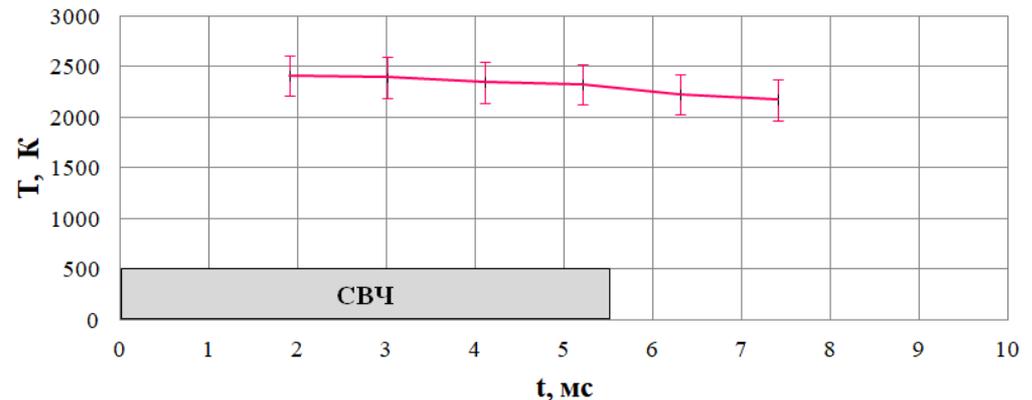
Эксперимент со смесью порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$ (10%)

Планковская температура нижней поверхности порошков определена в смесях Al_2O_3 с платиной (10% и 20% Pt) по данным спектрометра AvaSpec 2048 (спектральный диапазон 185 – 755 нм), регистрирующего излучение плазмы из центральной части нижней поверхности смеси порошков

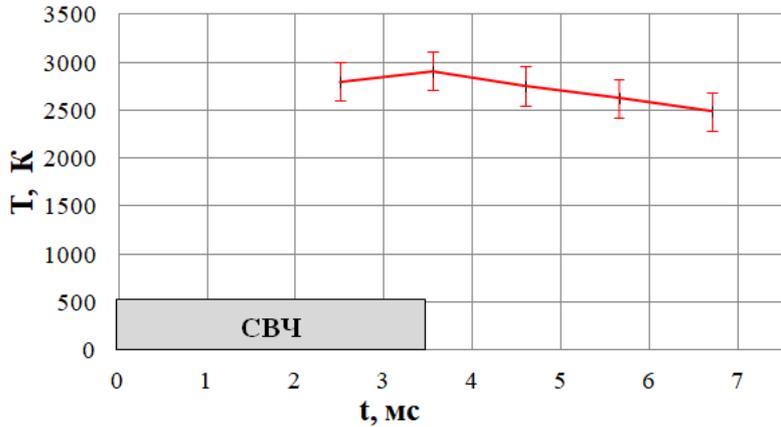
Определение планковской температуры, импульс 60265, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$ 10%, 400 кВт / 5,5 мс



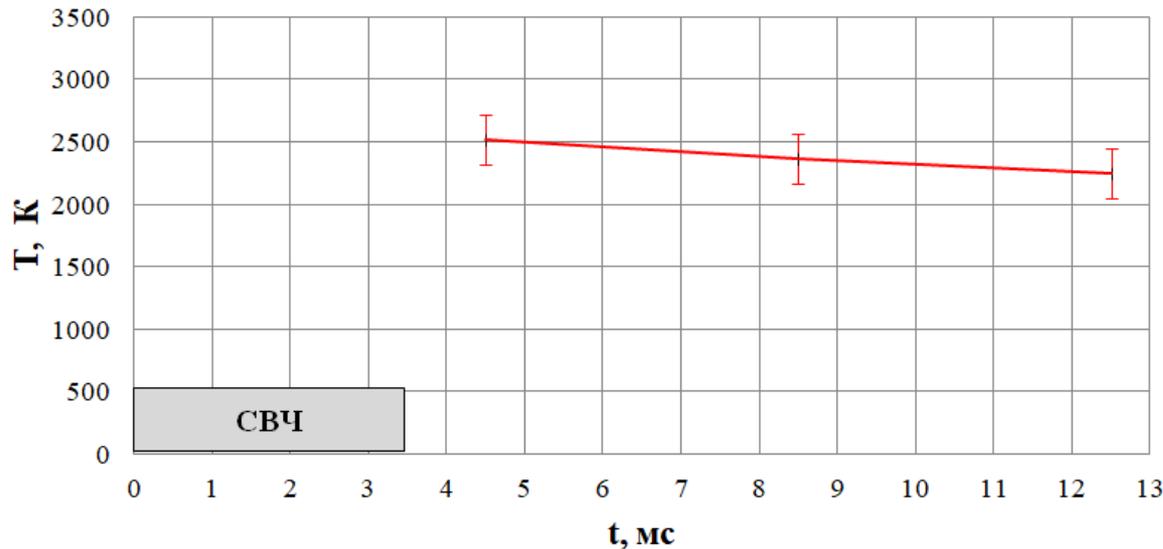
Планковская температура нижней поверхности образца. Импульс 60265, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$ 10%, 400 кВт / 5,5 мс



Эксперимент со смесью порошков $\text{SiO}_2 + \text{Pt}$ (10 %)



Планковская температура **нижней поверхности порошков** SiO_2 с платиной (10% Pt) 400кВт, 3,5мс спектрометр AvaSpec 2048 (185 – 755 нм), регистрирующего излучение плазмы из центральной части нижней поверхности смеси порошков.

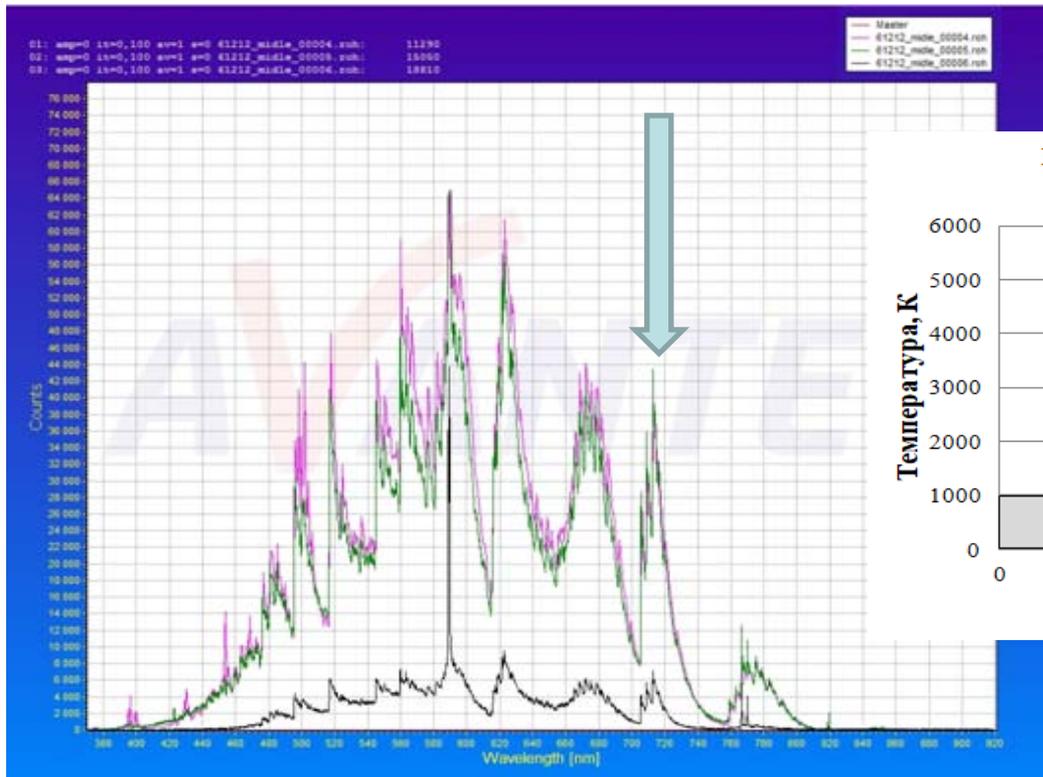


Расчёт планковской температуры **верхней поверхности порошков** произведён в смеси $\text{SiO}_2 + 10\% \text{Pt}$ 400кВт, 3,5мс спектрометр AvaSpec 3648-U81 (367 – 910 нм),

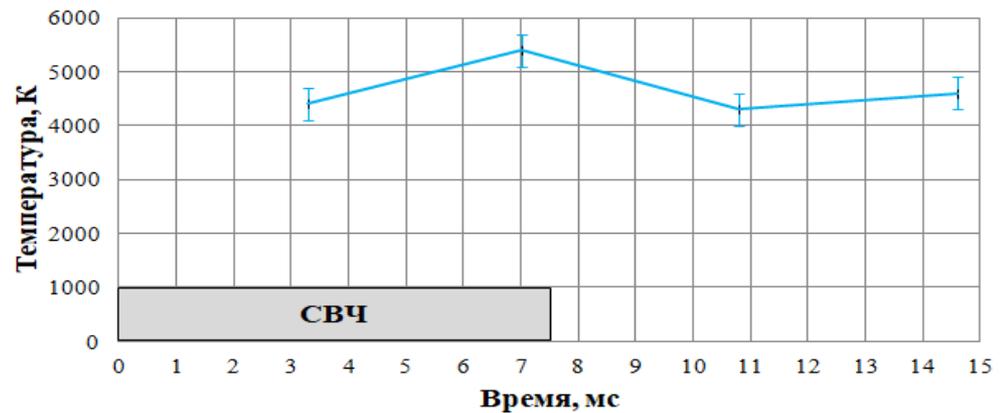
Дополнительные измерения

Измерение газокинетической температуры в плазме, индуцированной излучением гиротрона, по анализу спектров TiO–γ системы

Спектр излучения смеси TiO₂ и Pt 5%



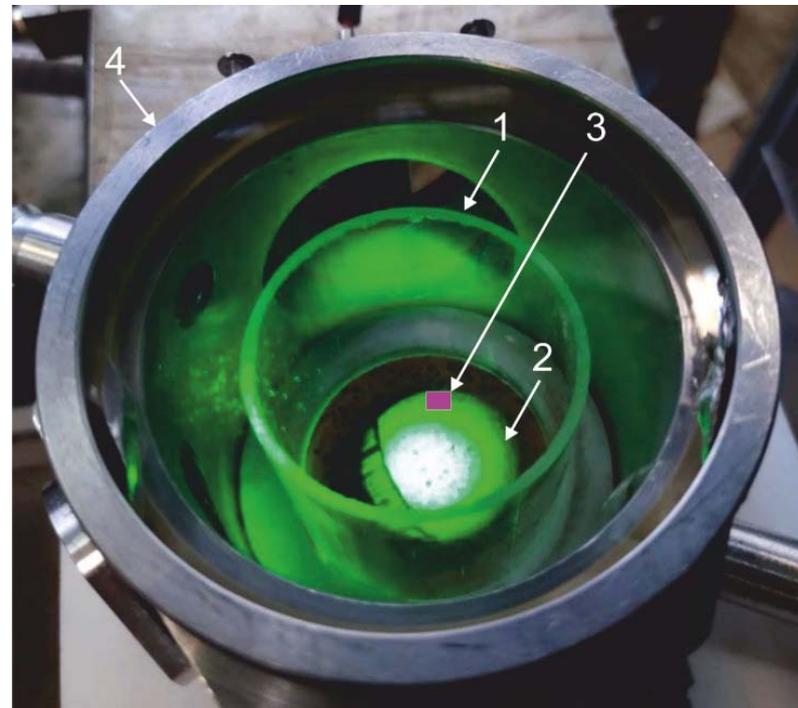
Газокинетическая температура. Импульс 61242.
TiO₂ + Pt 5%, 350 кВт / 7,5 мс



диэлектрик + Pt

Температура нижней поверхности 2550-2330К, 2056-2340К.
T (плав) Pt = 2041К.

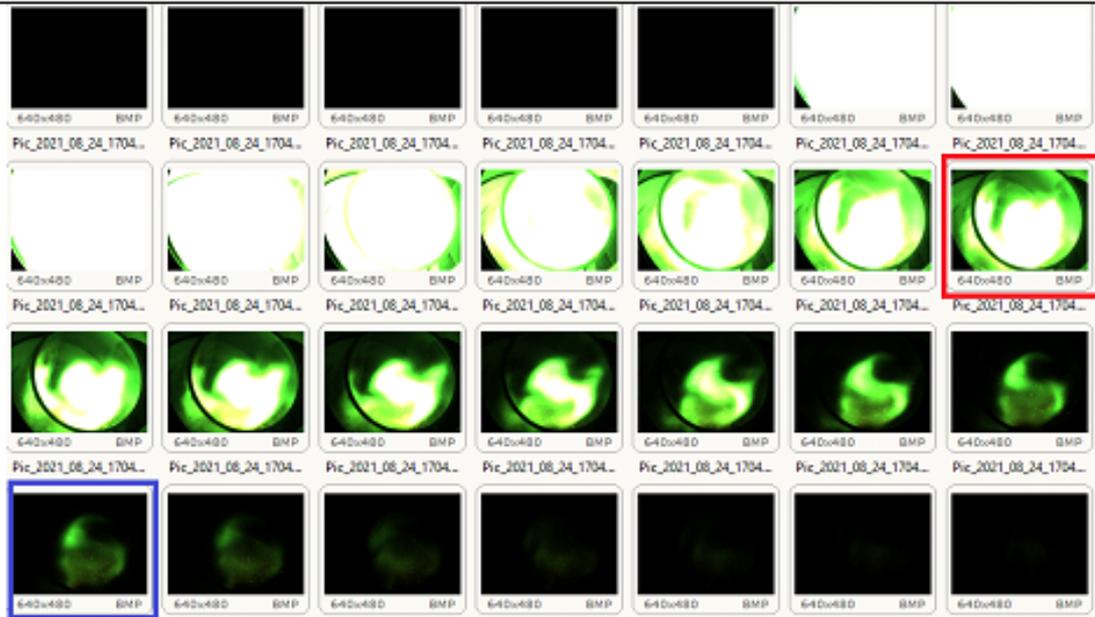
Фотография реактора с реакционной смесью и лазерной фронтальной подсветкой дна реактора. Для съемки использована камера MARS640-815UC, выдержка 5 мкс 320x240 пк, телецентрический объектив Computar TEC-M55 2/3" 55мм с малой глубиной резкости, подсветка лазерным диодом 532нм на дно реактора. Выделена область съемки камерой диаметром $d \approx 55...60$ мм.



- 1 – реакционная трубка реактора,
- 2 – реакционная смесь $d \approx 55...60$ мм,
- 3 – область съемки фотографии, представленной на следующем слайде

Разлет частиц с поверхности

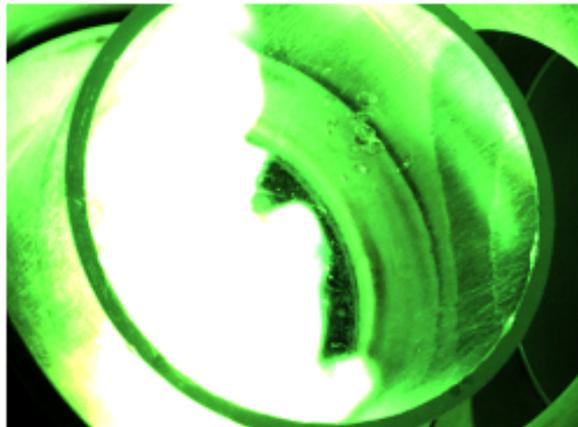
Импульс гиротрона № 61180



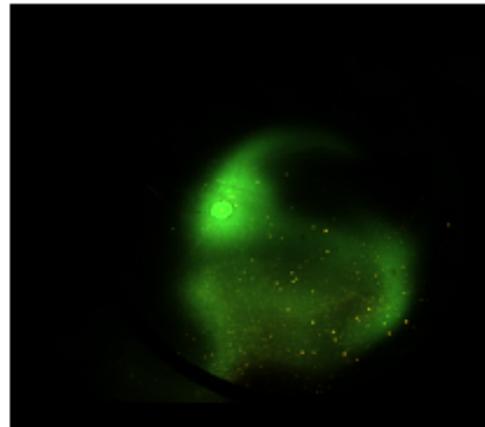
Динамика разлета частиц для смесей порошков SiO_2/Pt (10%) с добавлением катализатора – карборана (10%).

Между кадрами 4 мс.
Показаны 88 мс процесса,
длительность импульса СВЧ = 6 мс

Через 36 мс после импульса СВЧ

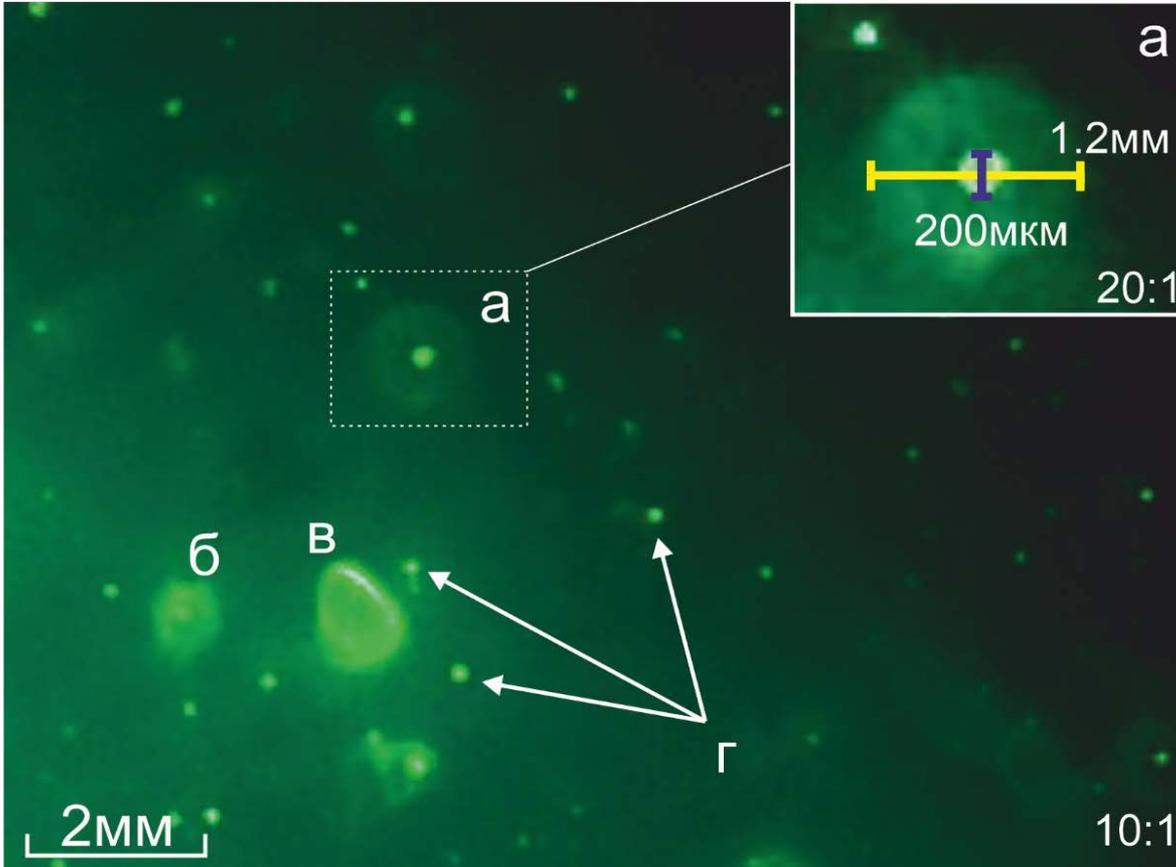


Через 68 мс после окончания СВЧ



Центры кристаллизации
синтезированных веществ

Фотография процесса горения в реакторе смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$

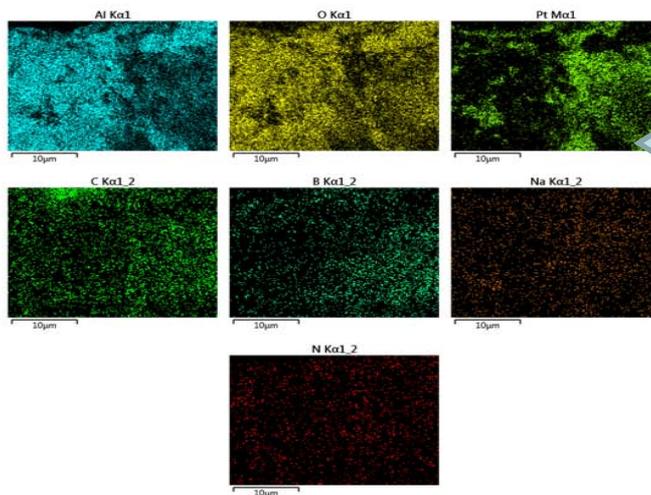
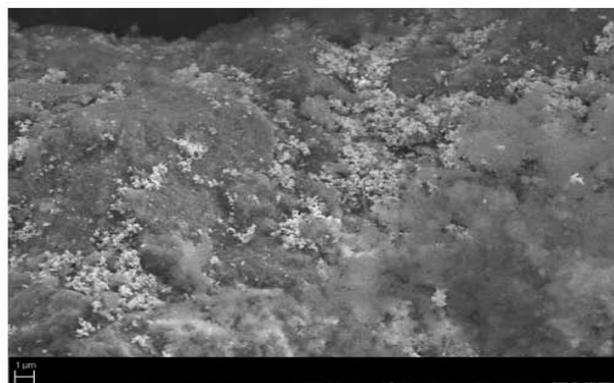
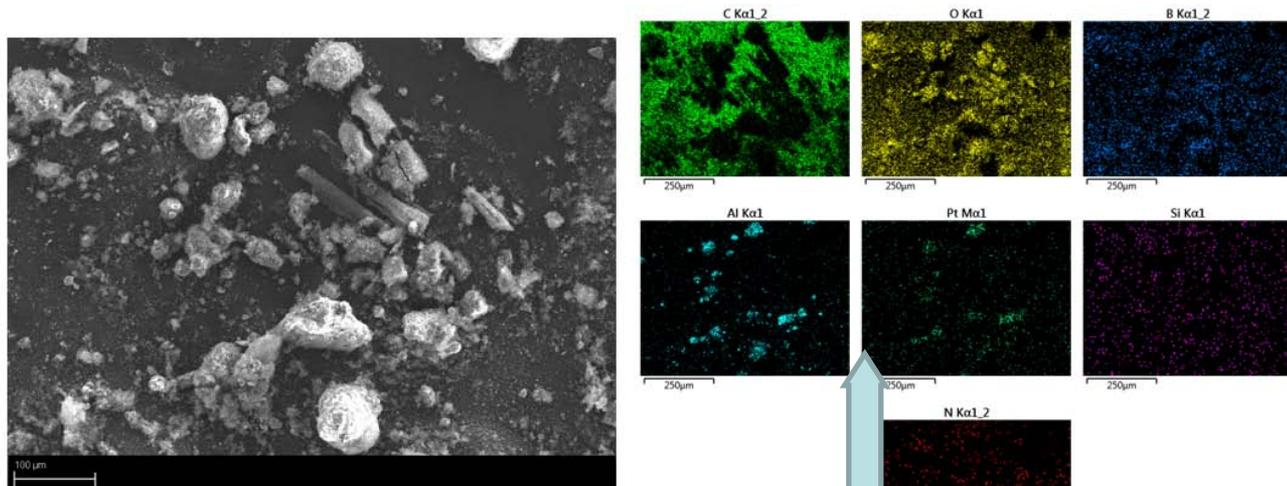


а, б, в – пример образующихся светящихся «газово-плазменных пузырей» вокруг горящих частиц реакционного материала.

Характерный размер светящейся области частицы (центра эмиссии) составляет порядка 50...200 мкм, характерный размер «пузыря» порядка 0,5...3мм в зависимости от этапа процесса горения (развития цепного экзотермического процесса).

Эксперименты со смесью порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$

Образец $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Pt} + 10\% \text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}/\text{воздух}$ (Трубка)

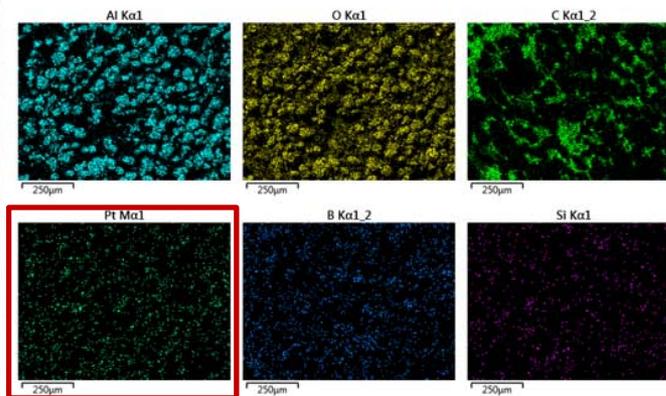
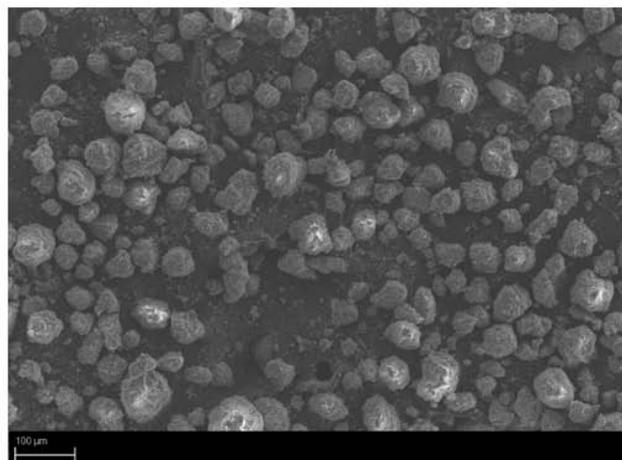


Pt на оксидной
частице

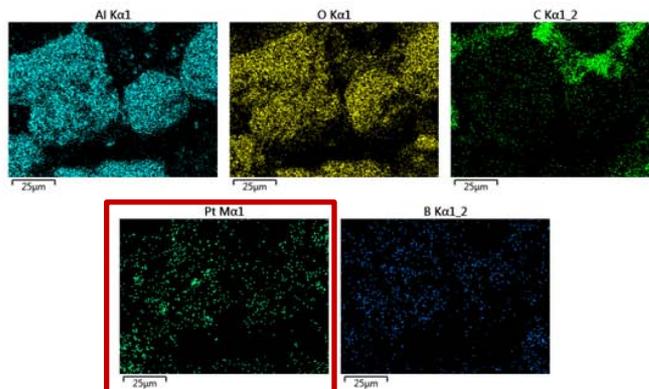
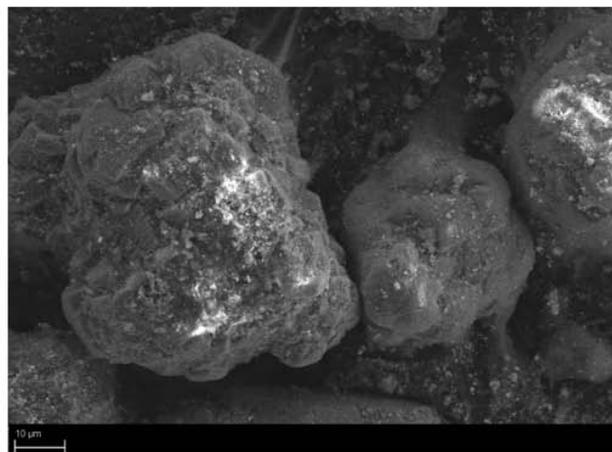
Анализ структуры и химического состава порошков методом РЭМ и ЭДС

Эксперименты со смесью порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$

Образец $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\% \text{Pt} + 10\% \text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}/\text{воздух}$ (верхняя часть порошка)



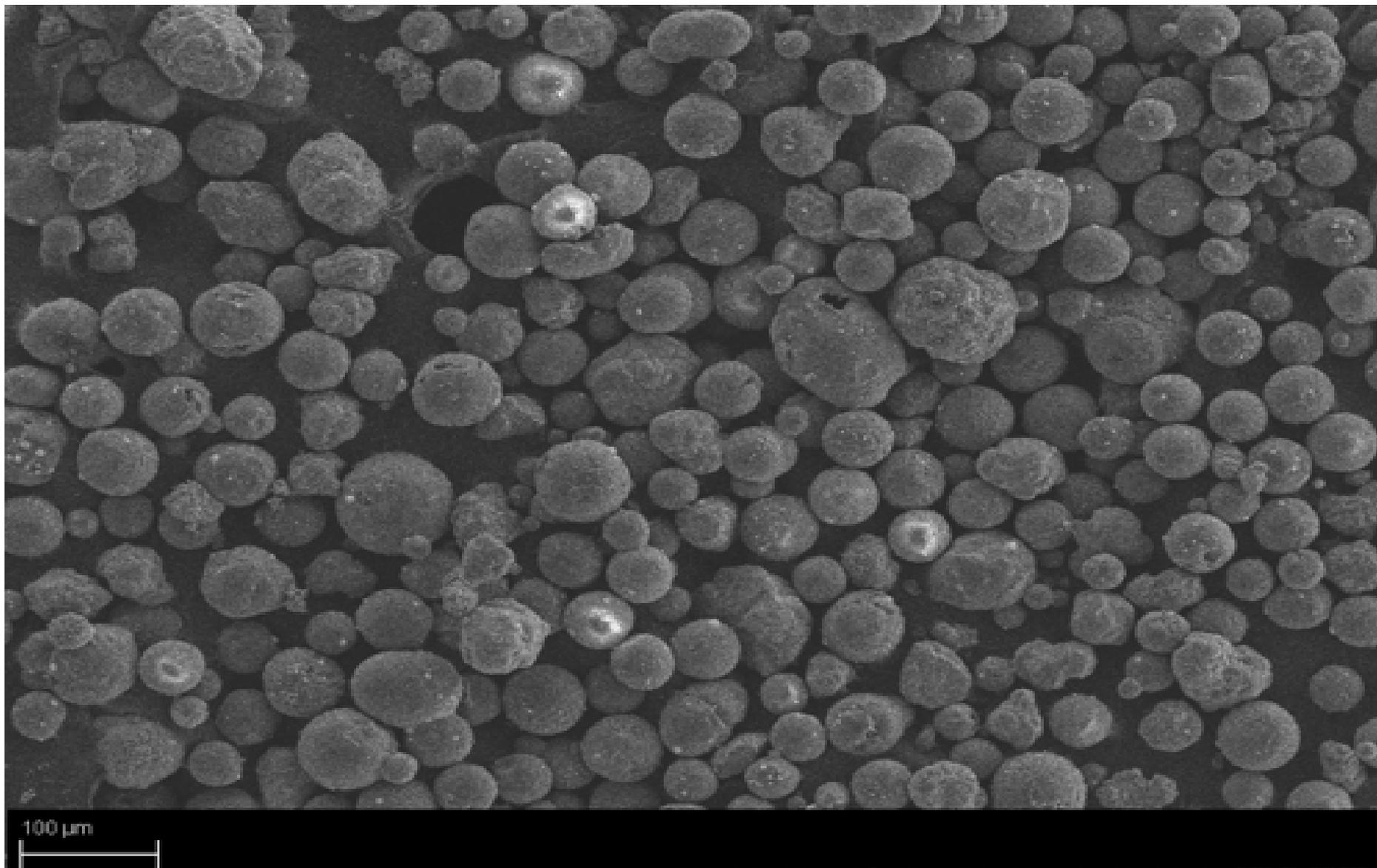
Масштаб 100 μm



Масштаб 10 μm

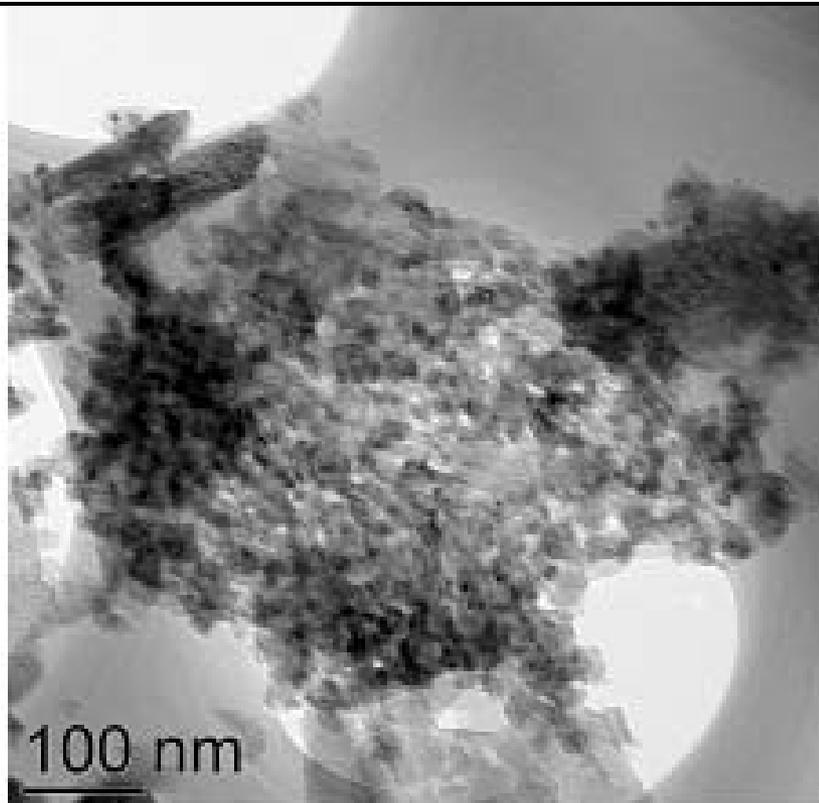
Анализ структуры и химического состава порошков методом РЭМ и ЭДС

Эксперименты со смесью порошков $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$

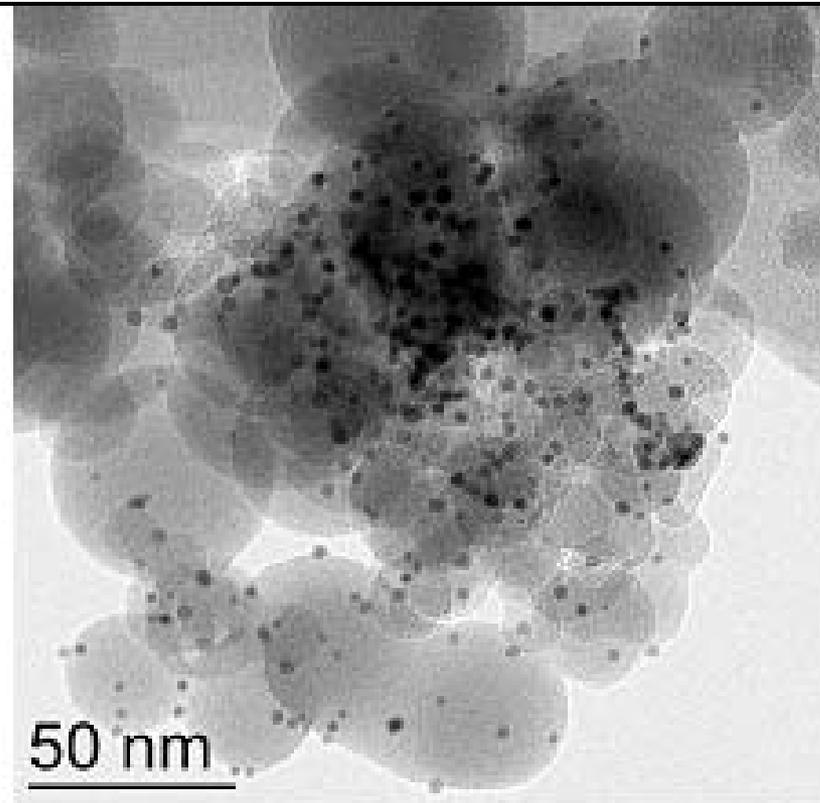


Эксперименты со смесью порошков диэлектрика + Pt

На микрочастицы оксидов внедрены наночастицы платины



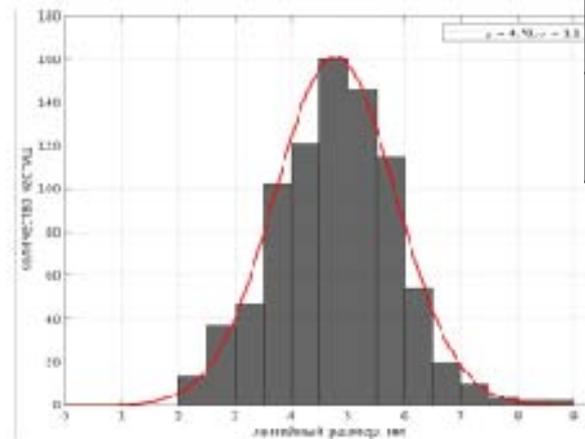
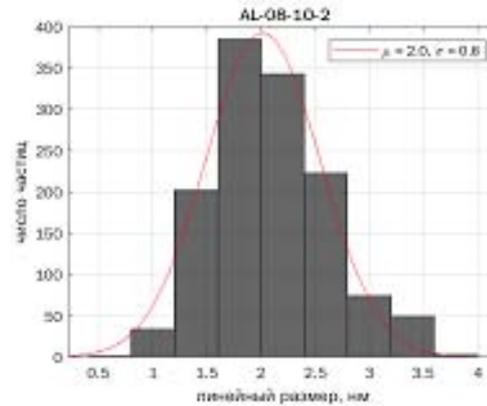
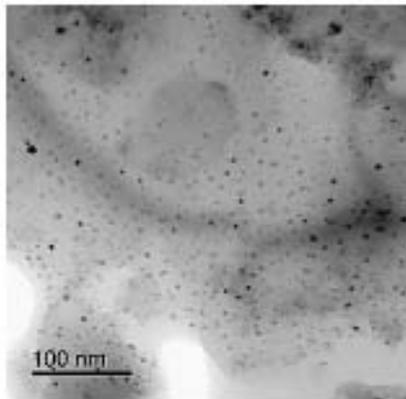
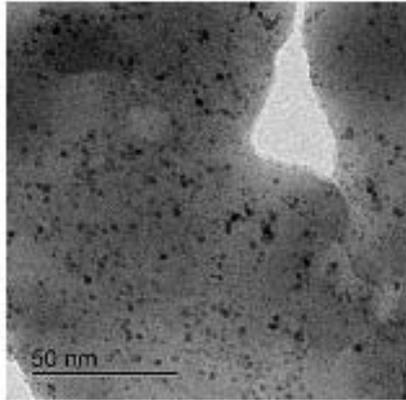
Al₂O₃/Pt(5%)



SiO₂/Pt(5%)

Анализ структуры методом ПЭМ

Эксперименты со смесью порошков диэлектрика + Pt

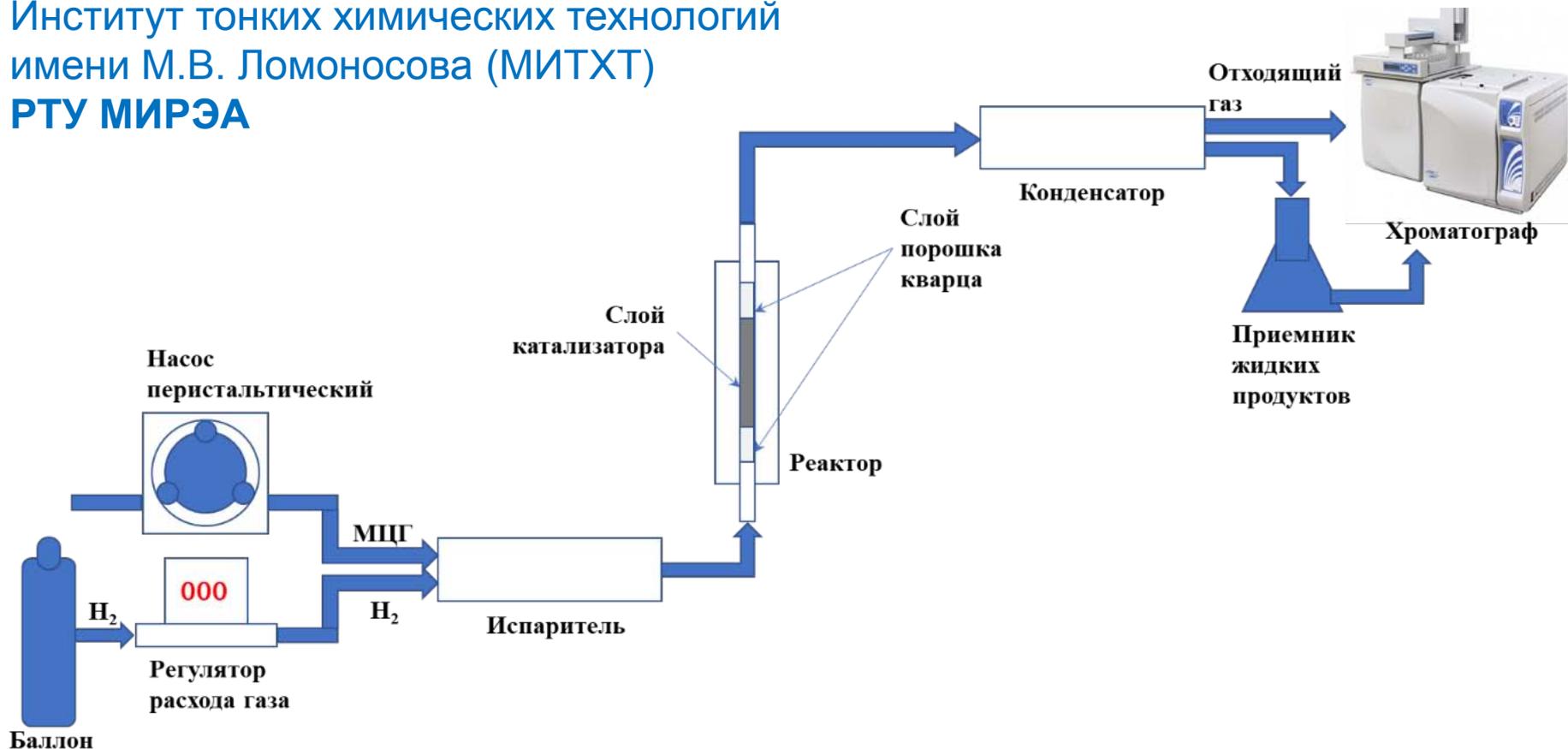


Образец	Pt в исходной смеси, % масс.	Pt в образце (ААС), % масс.	Средний размер частиц по данным ПЭМ, нм
G-1Pt	1	0.7	4.6±1.8
G-5Pt	5	2.4	2.0±0.6
G-10Pt	10	6.7	4.8±1.1
G-20Pt	20	9.8	7.6±1.5

Микрофотографии и распределения по размерам частиц платины для образцов, полученных из смесей $Al_2O_3 + Pt$ с содержанием платины 5 и 10 % масс.

Каталитические свойства катализаторов Pt/оксид, приготовленных, активированных и реактивированных при помощи микроволнового излучения гиротрона

Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова (МИТХТ)
РТУ МИРЭА



Общая схема экспериментальной установки для определения активности катализаторов в реакции дегидрирования метилциклогексана (МЦГ принадлежит семейству циклоалканам)

Каталитические свойства катализаторов Pt/оксид, приготовленных при помощи микроволнового излучения гиротрона

Образец	Конверсия МЦГ, %	Селективность, %		Скорость образования H ₂ , ммоль·мин ⁻¹ ·(г катализатора) ⁻¹	Скорость образования H ₂ , моль·мин ⁻¹ ·(г Pt) ⁻¹
		Толуол	H ₂		
G-1Pt	92.4	89.4	89.6	0.642	0.092
G-5Pt	94.7	91.2	91.0	0.669	0.028
G-10Pt	96.3	85.4	85.5	0.639	0.010
G-20Pt	96.7	82.9	83.1	0.624	0.006

Полученные катализаторы демонстрируют активность на уровне не менее 80% от катализаторов, приготовленных традиционным методом пропитки носителя растворами солей платины

Каталитические свойства (дегидрирования МЦГ) реактивированных катализаторов Pt/оксид

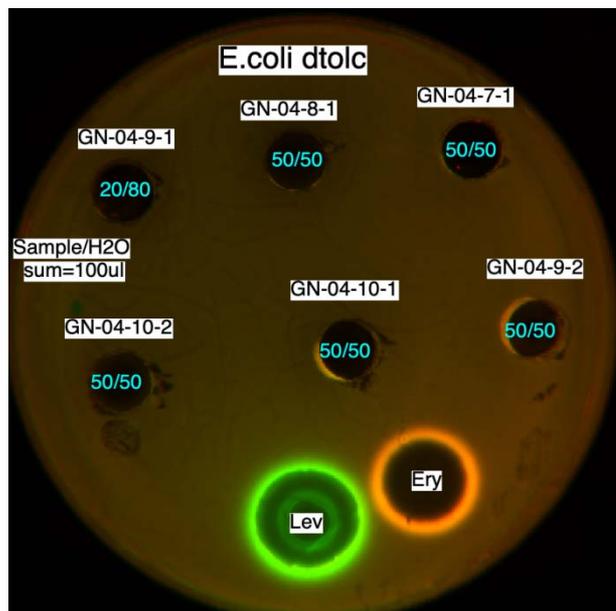
Образец	Конверсия МЦГ, %	Селективность, %		Скорость образования H ₂ исходная, ммоль·мин ⁻¹ . (г катализатора) ⁻¹	Скорость образования H ₂ исходная, ммоль·мин ⁻¹ . (г катализатора) ⁻¹
		Толуол	H ₂		
0.5Pt-RA*	68.3	93.0	93.0	0.482	0.495
0.5Pt-RA'	84.2	94.8	94.8	0.482	0.622
1.0Pt-RA*	69.8	92.3	92.4	0.483	0.502
1.0Pt-RA'	85.1	90.1	90.1	0.483	0.597
2.0Pt-RA	88.7	91.3	91.2	0.516	0.630

Обработка в выбранных режимах способствует, по крайней мере, частичной реактивации катализаторов Pt/Al₂O₃ – прирост скорости выделения водорода составляет до 22% по сравнению с исходными деактивированными образцами.

Малое количество в образцах остаточной органики (масспектрометрия)

Эксперимент со смесью порошков диэлектрик + Pt

Цитотоксичность образцов



Пример анализа частиц и цитотоксичности контрольных антибиотиков левофлоксацина и эритромицина.

Темная область вокруг точек добавления препаратов соответствует области погибших бактерий. Красная кайма соответствует поражению ДНК под действием препарата, зеленая – нарушению биосинтеза белка. штамм *E.coli JW5503 (dtolc)*

Идентификатор	CC50			
	клеточная линия HEK293T	клеточная линия MCF7	клеточная линия A549	клеточная линия VA13
GN-04-7-1	na	na	na	le
GN-04-8-1	na	na	le	le
GN-04-9-1	na	le	le	le
GN-04-9-2	na	na	na	na
GN-04-10-1	na	na	le	le
GN-04-10-2	le	na	na	le
Доксорубицин	16±5 мкг/л	26±14 мкг/л	39±11 мкг/л	61±10 мкг/л

Приведена оценка полувывживаемости (CC50, мг/л) для клеточных линий человека. Образцы, приводящие к снижению количества клеток на 20-50% обозначены как “le”, образцы с эффектами менее 20% обозначены как неактивные “na”

Эффекты исследованных препаратов частиц не достигали CC50 ни в одном из тестов, наблюдалось только небольшое снижение количества клеток при высоких концентрациях

Использование сильно неравновесных процессов в синтезе – новое перспективное направление современного материаловедения. Новая технология позволяет: получать носители в микродисперсном состоянии с заданным составом и свойствами фрактальной поверхности; получать равномерное нанесение и распределение металла по поверхности носителя; регенерировать отработанного катализатора (реактивировать закоксованные поверхности).

Разрабатываемая технология представляется весьма перспективной в силу широкого круга субстратов, для которых возможна такая обработка, а также возможности создания и модификации материалов в нано- и микроразмерном диапазоне как в объеме частиц, так и на их поверхности.

*Спасибо
за внимание!*