Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 544.032+544.034:[54.31+54.052]

Оригинальная статья

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ЗАРЯДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

А.А. Остроушко, О.В. Русских, И.Д. Гагарин, Е.А. Филонова

*НИИ физики и прикладной математики, ФГАОУ ВО «Уральского федерального
университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»*

620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

alexander.ostroushko@urfu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.215

Аннотация: Установлено наличие генерирования электрических зарядов в прекурсорах в процессе синтеза наноразмерных сложных оксидов при реализации реакций горения композиций, включающих нитраты металлов, а также в качестве органических компонентов – глицин и глицерин. Для проведения измерений возникающей разности потенциалов использована разработанная автоматизированная система на основе измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1, система усиления сигнала.

Ключевые слова: *Наноразмерные сложнооксидные материалы, синтез в реакциях горения, органо-неорганические композиции, генерирование зарядов, измерения.*

1. Введение

Как было показано ранее, возникновение разности потенциалов в прекурсорах или генерирование электрических зарядов при получении наноразмерных оксидных, сложнооксидных и др. материалов в реакциях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1-7] и горения органо-неорганических композиций [8-12] происходит из-за различной подвижности носителей зарядов разного знака при движении фронта горения либо вследствие уноса в газовую среду заряженных частиц газообразных продуктов горения. В первом случае отмечена разность потенциалов величиной, составляющей доли вольта [1-7, 13-16]. При горении органо-неорганических прекурсоров, например, полимерно-солевых (нитратсодержащих) композиций, разность потенциалов между прекурсором или твердофазными продуктами синтеза и землей, начиная от долей вольта, может достигать сотен вольт, что соответствует зарядам высокой плотности [8-12]. Следует указать на техническую применимость обнаруженного явления генерирования зарядов для регулирования процессов спекания получаемых материалов [11, 12]. Выбор композиций, обеспечивающих в ходе горения интенсивное генерирование зарядов, дает возможность получить сложный оксид, наноразмерные частицы которого имеют минимальное контактирование между собой из-за кулоновского отталкивания, и как следствие – пониженную температуру активного спекания при изготовлении керамики. Это позволяет достаточно удобно и воспроизводимо регулировать (сближать) температуру спекания различных компонентов композиционных слоистых материалов,

спекаемых в одном цикле, во избежание растрескивания, что относится, в частности, к технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Ранее было установлено возникновение зарядов высокой плотности в процессе горения нитратно-полимерных композиций [8-12], включающих поливиниловый спирт, поливинилпирролидон. В настоящей работе изучены процессы генерирования зарядов в прекурсорах для синтеза наноразмерного сложного оксида $Sr_2Ni_{0,7}Mg_{0,3}MoO_6$, служащего в качестве анодного материала для ТОТЭ [17], содержащих в качестве органического компонента глицин и глицерин.

2. Экспериментальная часть

Синтез сложного оксида проводили в нагреваемых фарфоровых чашках. В качестве исходных реагентов использовали карбонат стронция $SrCO_3$ квалификации «ос.ч.», оксид магния MgO «ч.д.а.», ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ «х.ч.» и гептамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ «ч.д.а.», а также глицин (аминоуксусная кислота) и глицерин «х.ч.». Для приготовления растворов брали дистиллированную воду и азотную кислоту «ос.ч.». В реакционную среду был помещен инертный проводник, связанный электрически с плоским металлическим экраном, с которого снимали показания разности потенциалов между землей и прекурсором при помощи измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1. Для автоматизированной (компьютерной) регистрации текущих значений разности потенциалов во времени была разработана специальная программа. Температуру реакционной среды и выделяющихся газов при необходимости измеряли с использованием инфракрасного пирометра Testo 835-T2.

3. Результаты и их обсуждение

Генерируемые в ходе процессов горения органо-неорганических композиций заряды создают разность потенциалов между прекурсором и землей [1-12]. Для сопоставления между собой интенсивности генерирования зарядов при нагревании в разных системах, отличающихся составом синтезируемых сложных оксидов, исходных композиций [8-12] (с точки зрения природы органических компонентов и их количества по отношению к нитратной части), используется, в частности, получение временной зависимости разности потенциалов. С целью снижения трудоемкости исследований и повышения воспроизводимости их результатов была разработана и далее применялась автоматизированная система компьютерной регистрации данных с программой, реализованной на языке программирования Python с использованием библиотеки PySerial. Эксперименты с различными органо-неорганическими системами

показали, что в некоторых случаях процесс генерирования зарядов является не слишком интенсивным, как и при СВЧ [1-6], и значения измеряемой разности потенциалов находятся на нижнем пределе чувствительности используемого измерителя. Вместе с тем, даже относительно небольшие, с точки зрения создаваемой разности потенциалов заряды, способны влиять на физико-химические характеристики получаемых порошков. Опыты по изучению возможности усиления измеряемого сигнала за счет воздействия электромагнитного поля, создаваемого переменным током, показали, что указанный сигнал удастся усилить примерно на порядок (не менее, чем в 6–12 раз), при этом имеется возможность прокалибровать коэффициент усиления для измерительных систем с конкретной геометрией. Для усиления сигнала пригодными оказались электрические поля, создаваемые в спиральных проводниках, помещенных поблизости от прекурсоров с инертной проволокой, током стандартной (промышленной) частоты 50 Гц. Указанная частота, по-видимому, не превышает частоту релаксации подвижности носителей заряда в изучаемых системах.

На рис. 1 проиллюстрирован верхний и нижний уровень измеряемого сигнала (разности потенциалов) при двухпозиционном регулировании тока в проводнике, использованном для усиления сигнала, а также остаточная разность потенциалов, измеренная без усиления. Это подтверждает практическую возможность усиления сигнала при изучении систем с относительно невысоким уровнем термохимического генерирования зарядов. В результате с использованием простого оборудования идентифицируются процессы генерирования зарядов, создающих разность потенциалов в единицы или десятые доли вольта.

Изучение процессов горения органо-неорганических систем, включающих глицин и глицерин, после удаления из них растворителя путем предварительного нагревания, показало (см. рис. 1 а, б), что в них, так же, как и в нитратно-полимерных прекурсорах [8-11], происходит генерирование зарядов. Наблюдаемые временные всплески величины измеренной разности потенциалов характеризуют реальный процесс горения композиций, протекающий на разных стадиях с разной активностью, определяющей интенсивность генерирования зарядов.

Изменение разности потенциалов при двухпозиционном регулировании переменного тока, проходящего через проводник системы усиления сигнала, хорошо видно также на временных зависимостях, полученных ранее [11] в ручном режиме регистрации, например, для нитрат-содержащих систем, включающих поливиниловый спирт ПВС или поливинилпирролидон ПВП (см. рис. 2).

Рис. 1. Генерирование зарядов в системе, содержащей глицин (а), глицерин (б).

Рис. 2. Генерирование зарядов в системе для получения $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3\pm y}$, содержащей поливиниловый спирт (1) и поливинилпирролидон (2) (стехиометрическое соотношение нитратной и полимерной части).

4. Заключение

Таким образом, в результате проведения исследований получено, по меньшей, мере два важных результата: усовершенствована методика измерений процессов генерирования заряда, а также установлено наличие генерирования зарядов при использовании для синтеза сложных оксидов в качестве органических компонентов нитрат-содержащих прекурсоров глицина и глицерина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-03230) и в рамках постановления Правительства Российской Федерации № 211 (контракт № 02.A03.21.0006). Авторы исследования признательны Моревой Е.А. за помощь при проведении измерений.

Библиографический список

1. **Martirosyan, K.S.** Electric-field generation by gas–solid combustion / K.S. Martirosyan, I.A. Filimonov, Dan Luss // *AIChE Journal*. – 2004. – V. 50. – I. 1. – P. 241-248.
2. **Markov, A.A.** Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides / A.A. Markov, I.A. Filimonov, A.V. Poletaev, et al. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2013. – V. 22. – I. 2. – P. 69-76.
3. **Martirosyan, K.S.** Electric field generated by the combustion of titanium in nitrogen / K.S. Martirosyan, M. Setoodeh, D. Luss // *Journal Applied Physics*. – 2005. – V. 98. – I. 5. – P. 054901-054906.
4. **Setoodeh, M.** Electrical pulse formation during high temperature reaction between *Ni* and *Al* / M. Setoodeh, K.S. Martirosyan, D. Luss // *Journal Applied Physics*. – 2006. – V. 99. – № 8. – P. 084901–084907.
5. **Filimonov, I.A.** Formation of electrical potential during the oxidation of a metal particle / I.A. Filimonov, D. Luss // *AIChE Journal*. – 2004. – V. 50. – I. 9. – P. 2287-2296.
6. **Filimonov, I.A.** Formation of charged defects during the nitridation of a metal particle / I.A. Filimonov, N.I. Kidin // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2007. – V. 31. – I. 2. – P. 1991-1999.
7. **Кузнецов, М.В.** Электродвижущая сила горения в периодической таблице / М.В. Кузнецов, О.В. Белоусова, Ю.Г. Морозов, С.Ю. Щипакин // *Международный научный журнал альтернативная энергетика и экология*. – 2014. – № 20 (160). – С. 38-46.
8. **Ostroushko, A.A.** Structure and properties of complexes based on water-soluble polymers and salts *Mo, W, V* / A.A. Ostroushko, M.Yu. Sennikov, A.Yu. Zubarev, I.V. Bublik, A.P. Chernyh // *III International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures»*, Kazan, 20-24 September, 2004: Book of Abstracts. – Kazan: Kazan State University. – 2004. – P. 141.
9. **Ostroushko, A.A.** Thermochemical charge generation in polymersalt films / A.A. Ostroushko, M.Yu. Sennikov // *Russian Journal Inorganic Chemistry*. – 2005. – V. 50. – № 6. – P. 933-936.
10. **Ostroushko, A.A.** Thermochemical charge generation in polymersalt films as a function of temperature / A.A. Ostroushko, M.Yu. Sennikov // *Russian Journal Inorganic Chemistry*. – 2008. – V. 53. – № 8. – P. 1172-1175.
11. **Ostroushko, A.A.** Integrated thermal analysis of pyrolytic processes during synthesis of complex oxide materials combined with measurement of charges, generated in precursor / A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh, E.A. Filonova // *International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016)*, St. Petersburg, 16-23 September, 2016: Proceedings – St. Petersburg, SPbPU Publisher. – 2016. – V. II. – P. 134-136.
12. **Ostroushko, A.A.** Oxide material synthesis by combustion of organic-inorganic compositions / A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2017. – V. 8. – № 4. – P. 476-502.
13. **Filimonov, I.A.** Charge emission during nitridation of a metal particle / I.A. Filimonov, N.I. Kidin // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2007. – V. 16. – I. 4. – P. 175-183.
14. **Martirosyan, K.S.** Generation of the transient electrical and spontaneous magnetic fields by solid state combustion / K.S. Martirosyan, J.R. Claycomb, J.H. Miller, D. Luss // *Journal Applied Physics*. – 2004. – V. 96. – I. 8. – P. 4632-4636.

15. **Martirosyan, K.S.** New measuring techniques of electric field generated by combustion synthesis / K.S. Martirosyan, I.A. Filimonov, D. Luss // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2002. – V. 11. – I. 4. – P. 325-333.
16. **Martirosyan, K.S.** Electric field formation during combustion of single metal particles / K.S. Martirosyan, I.A. Filimonov, M.D. Nersesyan, D. Luss // Journal of Electrochemical Society. – 2003. – V. 15. – I. 5. – P. J9-J16.
17. **Filonova, E.A.** Influence of synthesis conditions on phase formation and functional properties of prospective anode material $Sr_{0.2}Ni_{0.75}Mg_{0.25}O_{6-\delta}$ / E.A. Filonova, L.S. Skutina, O.V. Russkikh, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 748. – P. 671-678.

References:

1. **Martirosyan, K.S.** Electric-field generation by gas–solid combustion / K.S. Martirosyan, I.A. Filimonov, Dan Luss // AIChE Journal. – 2004. – V. 50. – I. 1. – P. 241-248.
2. **Markov, A.A.** Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides / A.A. Markov, I.A. Filimonov, A.V. Poletaev, et al. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2013. – V. 22. – I. 2. – P. 69-76.
3. **Martirosyan, K.S.** Electric field generated by the combustion of titanium in nitrogen [Text] / K.S. Martirosyan, M. Setoodeh, D. Luss // Journal Applied Physics. – 2005. – V. 98. – I. 5. – P. 054901-054906.
4. **Setoodeh, M.** Electrical pulse formation during high temperature reaction between *Ni* and *Al* / M. Setoodeh, K.S. Martirosyan, D. Luss // Journal Applied Physics. – 2006. – V. 99. – № 8. – P. 084901–084907.
5. **Filimonov, I.A.** Formation of electrical potential during the oxidation of a metal particle / I.A. Filimonov, D. Luss // AIChE Journal. – 2004. – V. 50. – I 9. – P. 2287-2296.
6. **Filimonov, I.A.** Formation of charged defects during the nitridation of a metal particle / I.A. Filimonov, N.I. Kidin // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – V. 31. – I. 2. – P. 1991-1999.
7. **Kuznetsov, M.V.** Electromotive combustion force in the periodic table / M.V. Kuznetsov, O.V. Belousova, Yu.G. Morozov, S.Yu. Shchipakin // Mezhdunarodniy nauchniy zhurnal al'ternativnaya energetika i ekologiya. – 2014. – № 20 (160). – P. 38-46. (In Russian).
8. **Ostroushko, A.A.** Structure and properties of complexes based on water-soluble polymers and salts *Mo, W, V* / A.A. Ostroushko, M.Yu. Sennikov, A.Yu. Zubarev, I.V. Bublik, A.P. Chernyh // III International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures», Kazan, 20-24 September, 2004: Book of Abstracts. – Kazan: Kazan State University. – 2004. – P. 141.
9. **Ostroushko, A.A.** Thermochemical charge generation in polymersalt films / A.A. Ostroushko, M.Yu. Sennikov // Russian Journal Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 50. – № 6. – P. 933-936.
10. **Ostroushko, A.A.** Thermochemical charge generation in polymersalt films as a function of temperature / A.A. Ostroushko, M.Yu. Sennikov // Russian Journal Inorganic Chemistry. – 2008. – V. 53. – № 8. – P. 1172-1175.
11. **Ostroushko, A.A.** Integrated thermal analysis of pyrolytic processes during synthesis of complex oxide materials combined with measurement of charges, generated in precursor / A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh, E.A. Filonova // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016), St. Petersburg, 16-23 September, 2016: Proceedings – St. Petersburg, SPbPU Publisher. – 2016. – V. II. – P. 134-136.

12. **Ostroushko, A.A.** Oxide material synthesis by combustion of organic-inorganic compositions / A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2017. – V. 8. – № 4. – P. 476-502.
13. **Filimonov, I.A.** Charge emission during nitridation of a metal particle / I.A. Filimonov, N.I. Kidin // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2007. – V. 16. – I. 4. – P. 175-183.
14. **Martirosyan, K.S.** Generation of the transient electrical and spontaneous magnetic fields by solid state combustion / K.S. Martirosyan, J.R. Claycomb, J.H. Miller, D. Luss // *Journal Applied Physics*. – 2004. – V. 96. – I. 8. – P. 4632-4636.
15. **Martirosyan, K.S.** New measuring techniques of electric field generated by combustion synthesis / K.S. Martirosyan, I.A. Filimonov, D. Luss // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2002. – V. 11. – I. 4. – P. 325-333.
16. **Martirosyan, K.S.** Electric field formation during combustion of single metal particles / K.S. Martirosyan, I.A. Filimonov, M.D. Nersesyan, D. Luss // *Journal of Electrochemical Society*. – 2003. – V. 15. – I. 5. – P. J9-J16.
17. **Filonova, E.A.** Influence of synthesis conditions on phase formation and functional properties of prospective anode material $Sr_{0,2}Ni_{0,75}Mg_{0,25}O_{6-\delta}$ / E.A. Filonova, L.S. Skutina, O.V. Russkikh, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 748. – P. 671-678.

Original paper

**STUDY OF THE CHARGE GENERATION IN THE SYNTHESIS OF NANOSIZED
COMPLEX OXIDES IN THE COMBUSTION REACTIONS OF ORGANO-INORGANIC
PRECURSORS**

A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh, I.D. Gagarin, E.A. Filonova

*Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural Federal University
named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.215

Abstract: The presence of the generation of electric charges in precursors during the synthesis of nanosized complex oxides in the combustion reactions of compositions including metal nitrates, as well as glycine and glycerin as organic components, is shown. To measure the resulting potential difference, an automated system based on the IPEP-1 electrostatic field parameter meter and a signal amplification system were used.

Keywords: *Nanosized complex-oxide materials, combustion synthesis, organic-inorganic compositions, charge generation, measurements.*

Остроушко Александр Александрович – д.х.н., профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики, главный научный сотрудник, заведующий отделом химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики, Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Русских Ольга Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Гагарин Илья Дмитриевич – младший научный сотрудник отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Филонова Елена Александровна – к.х.н., доцент, доцент кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Alexander A. Ostroushko – Dr. Sc., professor, Professor of Physical and Inorganic Chemistry Department of Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; Chief Researcher and Head of Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied Mathematics of Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Olga V. Russkikh – Ph. D., Senior Researcher of Department of Chemical Materials Science in Scientific Research Institute of Physics and Applied mathematics of Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Ilya D. Gagarin – Junior Researcher of Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Elena A. Filonova – Ph. D., Associate Professor, Associate Professor of Physical and Inorganic Chemistry Department of Institute of Natural Sciences and Mathematics of Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Поступила в редакцию/received: 06.09.2019; после рецензирования/revised: 08.10.2019; принята/accepted 12.11.2019.