

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ю. В. Фролов, А. Н. Пивкина, П. А. Ульянова, С. А. Завьялов\*

Институт химической физики РАН им. Н. Н. Семенова, 117977 Москва, 7777@center.chph.ras.ru  
\*ГНЦ РФ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 103064 Москва

Впервые методом вакуумной конденсации получены наноматериалы для энергетических систем. На первом этапе работы проведено формирование наночастиц индивидуальных веществ — нитрата аммония и гексогена, из них получены химически чистые кристаллиты, средний размер которых составляет 50 нм. На втором этапе проведено совместное вакуумное испарение этих компонентов и их конденсация, получен композитный материал, содержащий нанокристаллиты обоих веществ. Для идентификации фазового состава, определения морфологии кристаллитов и их размеров использовались методы рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии. Показано, что размер кристаллитов в двухкомпонентном композитном материале не превышает 100 нм.

Ключевые слова: наночастицы, нанокompозиты, энергетические материалы, вакуумная конденсация, горение.

## ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы, размер которых лежит в пределах  $1 \div 100$  нм, проявляют новые и/или улучшенные свойства по сравнению со свойствами материалов, образованных частицами микронного размера [1]. Высокая химическая активность наночастиц обусловлена, по видимому, высоким значением отношения поверхности частиц к их объему. Благодаря этому обстоятельству поверхностные явления доминируют над свойствами так называемого «объемного» материала. Размерные эффекты в значительной степени изменяют макроскопические свойства материалов. Среди этих изменений можно выделить возрастание электрической проводимости керамических нанокompозитов, увеличение электросопротивления нанометаллов, улучшение пластичности керамик, снижение температуры плавления, возрастание химической активности и др. Целый ряд свойств материалов, рассматривавшихся ранее как постоянные, становится объектом управления.

Среди перспективных областей использования наноструктурированных композитных материалов можно выделить и энергоемкие конденсированные системы. Существуют различные способы получения наноматериалов, среди которых метод вакуумного испарения

и последующей конденсации на охлаждаемой подложке является одним из наиболее перспективных, в том числе и с точки зрения однородности конечного продукта. Наши предыдущие исследования [2, 3] показали принципиальную возможность синтеза наноматериалов, представляющих собой полимерную матрицу, наполненную наночастицами металлов. Сообщалось об использовании золь-гель-технологии для получения наноструктурированных энергетических материалов [4]. Процесс горения смесевых композиций, содержащих наночастицы алюминия, исследован в работе [5]. Показано, что скорость и температура горения таких систем возрастают по сравнению с традиционными, содержащими частицы металла микронных размеров.

В данной работе впервые методом совместной вакуумной конденсации компонентов получены энергоемкие наноматериалы — гексоген и нитрат аммония, а также нанокompозиты, содержащие частицы указанных компонентов. Представлены результаты рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии, позволяющие выделить морфологические и структурные особенности полученных материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки для синтеза наноматериалов в режиме вакуумного испарения исходных

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32530).

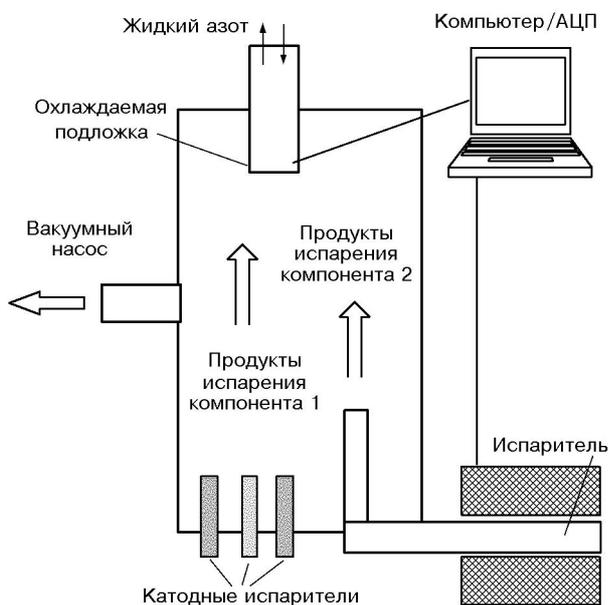


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для вакуумного осаждения композитных материалов

веществ и последующей конденсации паров на охлаждаемой подложке. Установка состоит из трех основных зон — обработки исходных веществ, испарения и осаждения. Химические вещества — прекурсоры — помещаются в зону обработки исходных веществ, после чего подвергаются контролируемому компьютером испарению. В зоне осаждения находится охлаждаемый жидким азотом металлический диск с укрепленными на нем подложками из кварцевого стекла. После конденсации подложка с осажденным на ней материалом извлекается из реактора для последующего анализа. В каждом эксперименте осаждение проводилось на три идентичные кварцевые подложки для проведения различных видов анализа. В процессе синтеза варьировались температура испарения веществ и время напыления.

При синтезе происходят следующие основные процессы: испарение прекурсора, массоперенос газофазных частиц к охлаждаемой подложке (термофорез), адсорбция газовых частиц на охлаждаемой поверхности, конденсация частиц на подложке, десорбция сопутствующих газовых продуктов, формирование конечной структуры нанокompозита.

Рентгенографический анализ полученных материалов проведен на дифрактометре

RIGAKU D/MAX-IIIС с использованием медного катода. Идентификация веществ выполнена с помощью компьютерной программы D/MAX-B Application Software. Для качественного анализа полученных дифрактограмм использована стандартная процедура, в которой рассчитывался вектор отношений стандартной и экспериментальной интенсивности:

$$\begin{pmatrix} I_{11} & \dots & I_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ I_{m1} & \dots & I_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ \vdots \\ I_m \end{pmatrix},$$

где  $I_{mn}$  — соотношение интенсивностей,  $m$  — номер пика,  $n$  — номер компонента,  $X_i$  — отношение экспериментальной интенсивности к стандартной,  $i$  — номер фазы. Рассчитанное значение  $X_i$  соответствует массовому содержанию  $i$ -го компонента в образце.

Морфологию поверхности и структуру композита изучали с помощью атомно-силового микроскопа SOLVER P47.

Синтезированные материалы отделяли от подложки и компактировали методом холодного изостатического прессования. Для определения параметров горения были изготовлены образцы цилиндрической формы диаметром 5 мм, высотой 4,6 мм, пористостью 10 %. Воспламенение проводилось стандартным способом, температуру горения измеряли вольфрам-рениевыми термопарами диаметром 50 мкм, сигнал с которых через аналогово-цифровой преобразователь регистрировался в памяти персонального компьютера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Нитрат аммония.** На рис. 2 представлен рентгеновский спектр образца, полученного при испарении и конденсации на подложке химически чистого нитрата аммония. Температура испарения  $133^\circ\text{C}$ , время процесса 90 мин. Результаты опыта подтверждают, что как исходное вещество, так и синтезированный образец представляют собой однофазный химически гомогенный продукт  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (IV — ромбическая бипирамидальная кристаллическая форма). Спектры других образцов нитрата аммония, осаждаемого в интервале температур испарения  $121 \div 145^\circ\text{C}$  при времени испарения  $1 \div 120$  мин, идентичны представленным

Таблица 1

Условия получения и состав композитов гексоген/нитрат аммония

Номер образца	Время напыления, мин	Температура испарения, °С		Массовый состав композита, %		
		Гексоген	Нитрат аммония	Гексоген	Нитрат аммония (IV)	Нитрат аммония (V)
1	210	145	135	9,6	82,5	7,9
2	180	146	127	15,0	71,1	12,9
3	75	180	139	14,8	74,0	11,2
4	120	179	137	57	43	43
5	150	174	122	67	33	33
6	10	202	105	100	0	0
7	150	180	110	56,1	39,7	4,2

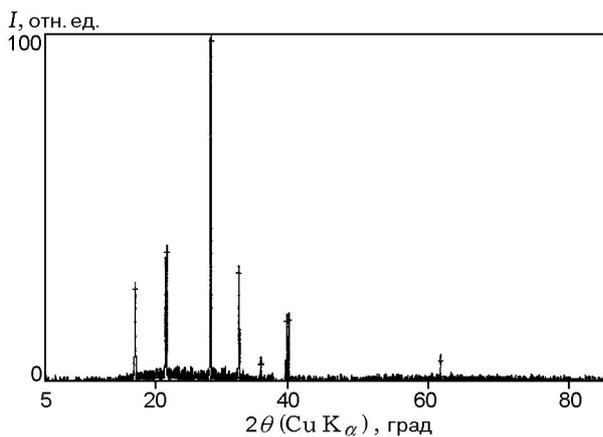


Рис. 2. Рентгенограмма продукта вакуумного осаждения (100 %-й нитрат аммония (IV))

на рис. 2, что свидетельствует о независимости состава продукта от условий эксперимента.

Для исследования морфологии поверхности частиц нитрата аммония использовалась атомно-силовая микроскопия. На рис. 3 приведены изображения поверхности образца нитрата аммония, синтезированного при температуре 145 °С и времени синтеза 6 мин. На рис. 3,а показан участок поверхности размером 6 × 6 мкм. В сечении А-А, проведенном через два крупных кристаллита, отчетливо видны их размеры — высота ≈ 40 нм и диаметр у основания ≈ 1 мкм (см. рис. 3,б). Последующее уменьшение размера сканируемой области (см. рис. 3,в) выявило достаточно однородные по форме и размеру кристаллиты нитрата аммония, диаметр которых у основания не превышает 50 нм. Таким образом, распределение частиц

нитрата аммония по размерам имеет две моды — немногочисленная фракция крупных частиц диаметром ≈ 1 мкм, равномерно распределенных среди частиц размером 50 ÷ 100 нм.

**Гексоген.** Рентгенограмма синтезированного образца гексогена  $C_3H_6N_3(NO_2)_3$  представлена на рис. 4. Температура испарения 137 °С, время процесса 150 мин. Результат подтверждает, что синтезированный продукт представляет собой 100 %-й химически чистый гексоген.

**Гексоген/нитрат аммония.** С использованием двух испарителей в экспериментальной схеме (см. рис. 1) были получены двойные композитные системы, содержащие нитрат аммония и гексоген. В табл. 1 приведены условия эксперимента — температура и время испарения веществ, а также содержание компонентов в конечном продукте, полученное математической обработкой рентгенограмм по описанному выше алгоритму. На рис. 5 показан рентгеновский спектр композитного состава № 7 (см. табл. 1), на основании которого можно заключить, что образец состоит только из двух кристаллических компонентов — чистого гексогена и чистого нитрата аммония, представленного в двух кристаллических формах: ромбический бипирамидальный нитрат аммония (IV) и тетрагональный нитрат аммония (V).

Диаметр кристаллитов рассчитан по уширению пиков по известной зависимости Дебая — Шерера. В табл. 2 представлены результаты расчета размера кристаллитов образца № 7, а также угол дифракции, по которому проведен расчет. Диаметр кристаллитов нитрата аммония составил 55 нм, кристаллитов гексо-

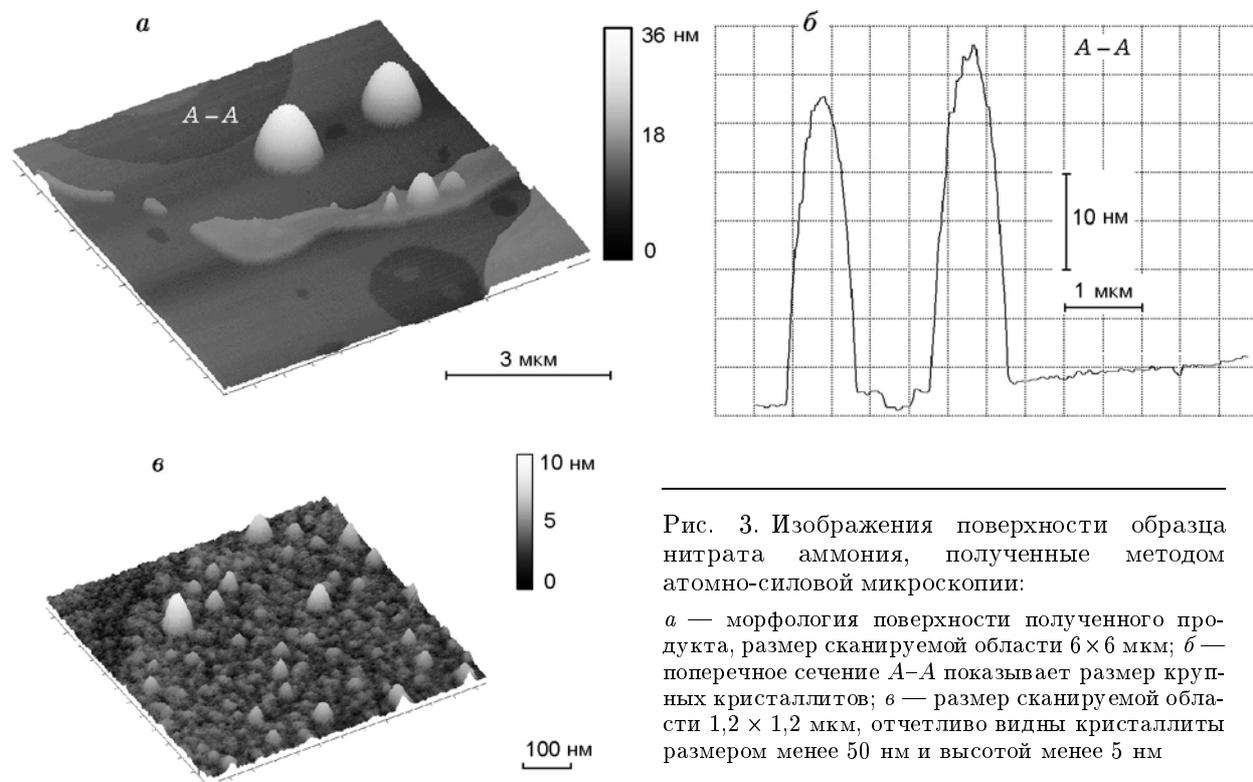


Рис. 3. Изображения поверхности образца нитрата аммония, полученные методом атомно-силовой микроскопии:

*a* — морфология поверхности полученного продукта, размер сканируемой области  $6 \times 6$  мкм; *b* — поперечное сечение *A-A* показывает размер крупных кристаллитов; *c* — размер сканируемой области  $1,2 \times 1,2$  мкм, отчетливо видны кристаллиты размером менее 50 нм и высотой менее 5 нм

гена — 31 нм.

Исходный порошок для приготовления образца из нанокompозитного состава представляет собой продукт совместного вакуумного осаждения компонентов, а образец из компонентов микронного размера приготовлен методом сухого механического смешения стандартных порошкообразных ингредиентов. На рис. 6 приведена термограмма процесса горения в азоте ( $p = 1$  атм) состава 85 % гексогена + 15 %

нитрата аммония. Кривая 1 соответствует температуре горения нанокompозитного состава, а кривая 2 отражает изменение температуры горения состава, приготовленного из смеси компонентов микронного размера. Максимальная температура, достигаемая в процессе горения нанокompозита, не превышает  $1700^\circ\text{C}$ , при этом скорость горения составляет  $0,19$  мм/с,

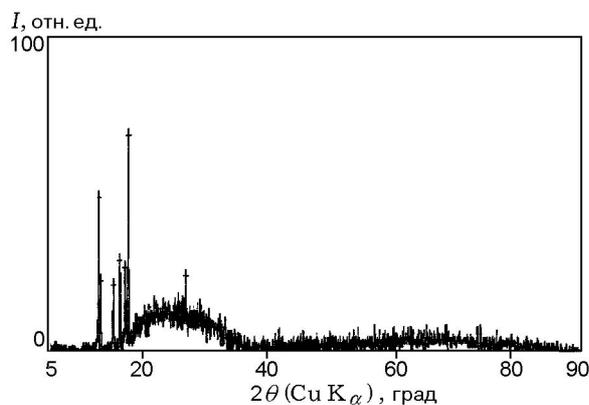


Рис. 4. Рентгенограмма продукта вакуумного осаждения (100 %-й гексоген)

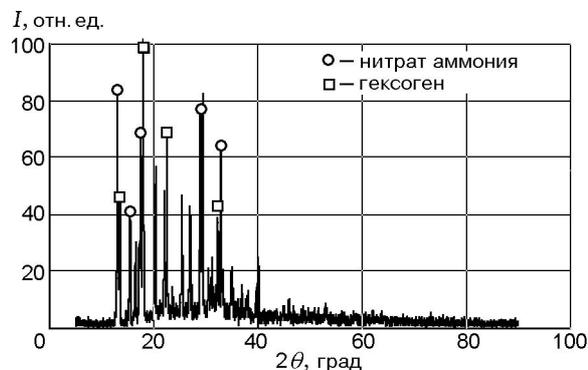


Рис. 5. Рентгенограмма композитного материала, полученного при совместном вакуумном напылении нитрата аммония и гексогена: состав образца (№ 7 в табл. 1): 56,1 % гексогена, 39,7 % нитрата аммония (IV), 4,2 % нитрата аммония (V)

Таблица 2  
Размер кристаллитов компонентов композитного  
материала гексоген/нитрат аммония  
(образец № 7 в табл. 1)

Компонент	$\theta$ , рад	Размер кристаллитов, нм
Гексоген	25,421	31
Нитрат аммония	29,001	55

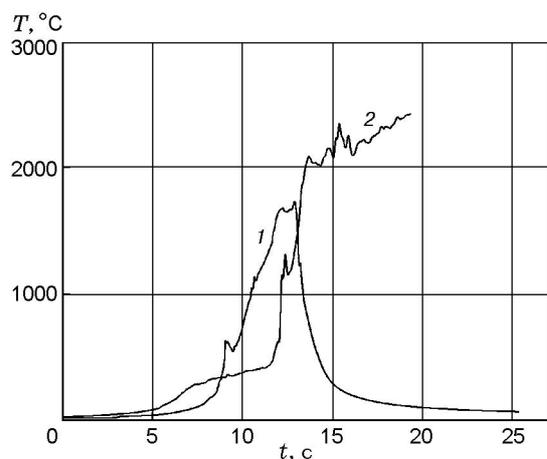


Рис. 6. Термограмма горения в азоте ( $p = 1$  атм) состава 85 % гексогена + 15 % нитрата аммония:

1 — нанокompозитный состав, 2 — состав из частиц микронного размера

а температура поверхности горения  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Максимальная температура горения состава из частиц микронного размера не зафиксирована (превышает  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), так как наблюдается разрушение материала термопары в продуктах газофазного горения состава. Скорость горения этого состава ( $0,19\text{ мм/с}$ ) практически равна скорости горения нанокompозита, в то время как температура поверхности горения ( $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) превышает аналогичную температуру для наноразмерной смеси.

## ВЫВОДЫ

Метод вакуумного осаждения на охлаждаемую поверхность использован для получения наноструктурированных энергоемких матери-

алов. Установлено, что указанным методом можно получить нитрат аммония и гексоген с сохранением их химической природы. Возможно также совместное вакуумное осаждение компонентов для формирования нанокompозитного состава. Средний диаметр кристаллитов полученного нитрата аммония  $50\text{ нм}$ , а размер частиц в двойной системе нитрат аммония/гексоген не превышает  $100\text{ нм}$ , что доказывает правомерность применения к составам термина «нанокompозитный материал». Нанокompозитные составы и составы из смесей порошков микронного размера, уплотненные до относительной плотности  $0,9$ , горят в азоте с близкими скоростями, в то время как температура поверхности горения и максимальная температура горения нанокompозитов ниже, чем аналогичные величины для составов из частиц микронного размера. Влияние размерного фактора на параметры горения нанокompозитов, безусловно, требует дальнейшего исследования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфланд У. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. Zavyalov S., Yablokov M., Pivkina A., et al. Nanodispersed metal oxide-polymer films for novel solar cells: synthesis and characterisation // Proc. of Annual ESF-NANO Meeting, 10–11 December 1999, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Duisburg, Germany.
3. Zavyalov S. A., Pivkina A. N., Schoonman J. Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites // Solid State Ionics. 2002. V. 147, N 3–4. P. 415–419.
4. Gash A. E., Simpson R. L., et al. Making nanostructured pyrotechnics in a beaker // Proc. of 27th IPS, July 16–21, 2000, VIIT Research Inst. USA, Grand Junction, Colorado, USA.
5. Frolov Yu., Pivkina A., Ul'yanova P., Zavyalov S. Nanomaterials and nanocomposites as components of high-energy systems // Proc. of 28th Intern. Pyrotechnics Seminar, 4–11 November 2001, VIIT Research Inst. USA, Grand Junction, Adelaide, Australia.

Поступила в редакцию 27/XI 2001 г.,  
в окончательном варианте — 1/IV 2002 г.