

**ДТА/ТГ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ НИТРАТ
НИКЕЛЯ – ГЛИЦИН В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Е. Г. ГРИГОРЬЯН и О. М. НИАЗЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: yeva.grig@gmail.com

Поступило 22 XI 2017

В работе представлены результаты исследований модельной в синтезе горением растворов системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – глицин с применением метода дифференциального термического анализа, совмещенного с термогравиметрией (ДТА/ТГ) и рентгенофазовым анализом. Система $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – глицин изучена в виде порошковой смеси, гели и нанопроволок Al_2O_3 , пропитанных насыщенным раствором данной системы. Проведен расчет значений эффективных энергий активации и представлены особенности протекания взаимодействий в зависимости от метода приготовления исследуемых образцов.

Рис. 8, табл. 1, библиографических ссылок 17.

В течение последних лет синтез горением растворов – СГР (solution combustion synthesis – SCS), приобретает все более широкое применение как новый метод получения наноматериалов, применяемых в сфере катализа, разработки топливных элементов, биотехнологии и т.д. [1-5]. Метод СГР основан на экзотермической самораспространяющейся высокотемпературной реакции, которая протекает в насыщенном растворе металлосодержащего окислителя (как правило, нитрата металла) и горючего, какими являются водорастворимые органические соединения: амины, кислоты, аминокислоты и т.д. [6,7]. При нагреве подобного раствора до определенной температуры, которая в зависимости от системы в среднем не превышает 400-450°C, происходит разложение всех компонентов системы (нитрата и органического горючего) и инициируется самораспространяющаяся экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением достаточного количества газообразных продуктов. Главная особенность подобного метода заключается в следую-

щем: исходные вещества, будучи перемешанными в растворе на молекулярном уровне, а также выделение большого количества газообразных продуктов позволяют в качестве твердых продуктов реакции получать материалы нанометрических размеров [3-5]. Как правило, это оксиды различных металлов [8], однако при достаточном количестве горючего возможно и восстановление соответствующего металла [9,10].

Несмотря на распространенность и потенциал метода для современного материаловедения, изучению кинетики и механизма образования металлов в этих процессах в литературе посвящено немного исследований. Это, как правило, является результатом протекания процессов синтеза в режиме высоких скоростей нагрева образца. С целью преодоления подобных затруднений исследования процессов СГР можно проводить в более мягких, управляемых условиях, с применением, например, метода дифференциального термического анализа, совмещенного с термогравиметрией (ДТА/ТГ) и рентгенофазовым анализом.

В данной работе представлены результаты ДТА/ТГ исследований модельной системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – глицин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Данная система является одной из первых систем, где было выявлено образование металла в волне горения [9]. Она широко применяется для получения наноматериалов на основе никеля [11], применяемых в качестве катализаторов в процессах реформинга этанола [12].

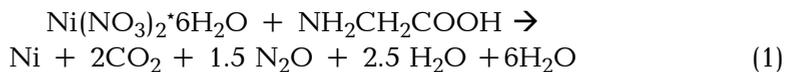
Исследованы три различных образца вышеназванной системы: (I) механическая смесь порошков исходных реагентов, (II) гель и нанопибры Al_2O_3 (III), пропитанные насыщенным водным раствором исходных реагентов. Такое изучение позволило сформировать представление об особенностях протекания процесса в зависимости от метода подготовки образцов.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на дериватографической установке марки "Derivatograph MOM Q-1500" (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру, что позволило произвести одновременную запись всех параметров процесса и обработку полученных данных. Данный метод анализа позволил одновременно следить как за физико-химическими превращениями, происходящими в образце с поглощением или выделением тепла (ДТА), так и фиксировать изменение массы образца (ТГ) и скорость изменения последней (ДТГ) при повышении температуры с постоянной скоростью. Эксперименты проводились в условиях линейного нагрева исследуемых образцов с различными скоростями нагрева (1.25, 2.5, 5, 10, 20°/мин) в потоке азота (чистота 99.97%)

При подготовке исследуемых образцов соотношение между реагентами – кристаллогидратом нитрата никеля (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - никель

азотнокислый, "ч.д.а", ГОСТ 4055-70) и глицином ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \geq 99\%$, CAS №56-40-6) было подобрано исходя из стехиометрии предполагаемого взаимодействия, приводящего к образованию металлического никеля как продукта брутто-реакции (1):



Исследуемые образцы стехиометрического состава были приготовлены тремя различными способами:

(I) – посредством механического перемешивания исходных порошкообразных реагентов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;

(II) – нагреванием в контролируемых условиях насыщенного водного раствора нитрата никеля и глицина до завершения протекания процессов плавления и дегидратации и образования геля ($\sim 140^\circ\text{C}$);

(III) – пропиткой определенного количества нанопроволок Al_2O_3 (20% от массы исследуемого образца) водным насыщенным раствором нитрата никеля и глицина. Массовый процент твердого компонента в растворе – 26.8% (21.5% от массы исследуемого образца).

Определенное количество образца (порядка 50 мг) помещалось в тигель и нагревалось до необходимой температуры с заданной линейной скоростью. Отдельно изучалось поведение как кристаллогидрата нитрата никеля, так и глицина в аналогичных условиях нагрева.

Результаты и их обсуждение

ДТА/ТГ исследование кристаллогидрата нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и глицина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Нагрев $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в потоке азота сопровождается рядом последовательных стадий, первые три из которых являются процессами дегидратации кристаллогидрата до температуры 300°C . Описанные превращения сопровождаются потерей массы (рис. 1, кр. ТГ-1). В температурном интервале $\sim 320 - 450^\circ\text{C}$ протекает эндотермическое разложение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 1, кр. ТГ-1) с образованием оксида никеля (NiO). Полное превращение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в NiO подтверждается изменением массы исходного образца на $\sim 75\%$ (37 мг) (кр. ТГ-1), что соответствует количеству NiO в исходном кристаллогидрате.

На рис. 1 представлены также кривые ТГ-2 и ДТГ-2 разложения глицина в аналогичных условиях. Как видно, разложение глицина протекает в одну эндотермическую стадию в температурном интервале $240 - 350^\circ\text{C}$.

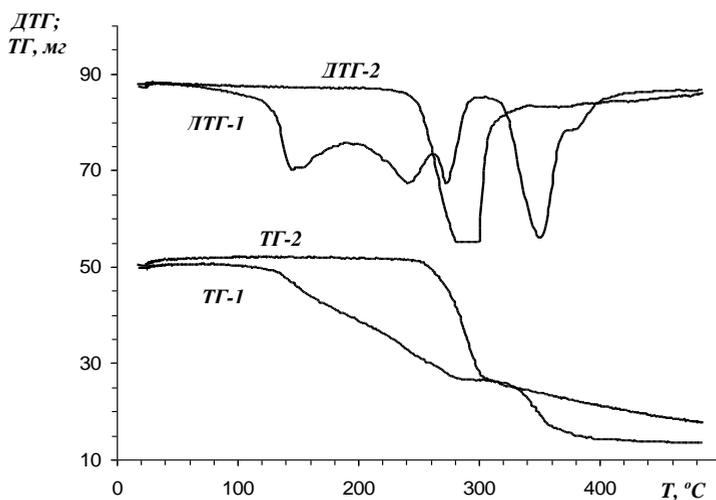


Рис.1. ТГ/ДТГ кривые $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (2). $V=20^\circ/\text{мин}$, $m=50 \text{ мг}$.

Дериватофгафическое исследование порошковой смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (образец I). Согласно результатам ДТА, в данной системе имеет место двухстадийное превращение: первая стадия эндотермична, вторая экзотермична (рис. 2). Эндотермическое превращение протекает в температурном интервале 100-200°C, чему, согласно дериватограмме разложения отдельного кристаллогидрата нитрата никеля, соответствует дегидратация последнего. Далее следует экзотермическое взаимодействие между нитратом никеля и глицином (рис. 2, кр. ДТА). Взаимодействие протекает при температурах 200-240°C и сопровождается уменьшением массы исходного образца на 37.7 мг (рис. 2, кр. ТГ), что указывает на восстановление никеля на 89.5% по реакции (1).

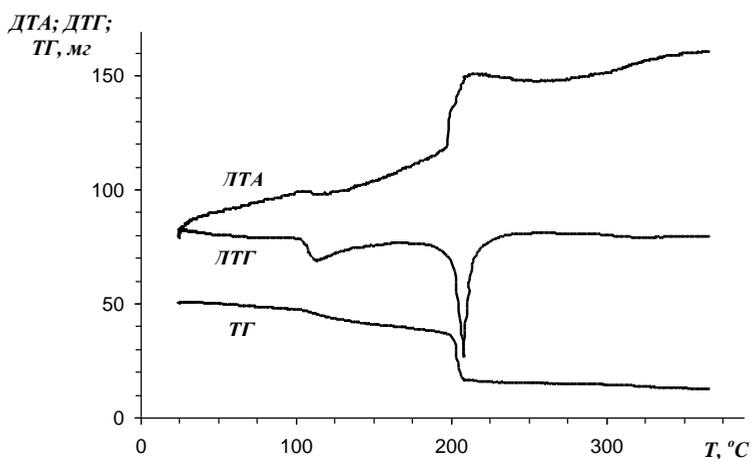


Рис.2. ДТА/ТГ/ДТГ кривые смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. $V=20^\circ/\text{мин}$, $m=50 \text{ мг}$.

Дериватографическое исследование гели $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (образец II). В этой системе, как и в предыдущей, имеет место двухстадийное превращение (рис. 3). Однако, по сравнению с образцом I, первая стадия взаимодействия протекает при более высокой температуре (130°C). На этой стадии происходит дегидратация кристаллогидрата, чему следует экзотермическое взаимодействие нитрата никеля с глицином в температурном интервале 230-260°C. По завершению процесса масса продукта взаимодействия составляет 10 мг, что соответствует восстановлению никеля на 95.2% согласно реакции (1).

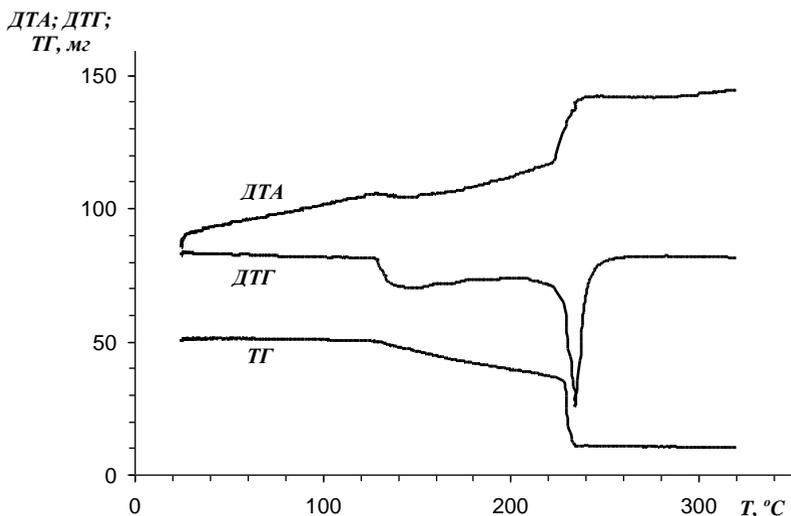


Рис.3. ДТА/ДГ/ДТГ кривые гели $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. $V=20^\circ/\text{мин}$, $m=50 \text{ мг}$

Дериватографическое исследование нанопроволок Al_2O_3 , пропитанных насыщенным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (образец III). Как и в двух предыдущих случаях, в данной системе имеет место двухстадийное превращение (рис. 4). Наличие воды-растворителя в исследуемом образце обуславливает начало первой стадии превращения еще при температуре 45°C. Таким образом, до температуры 200°C из исследуемого образца удаляются как вода-растворитель, так и кристаллическая вода, входящая в состав кристаллогидрата нитрата никеля. Изменение массы образца на 32 мг подтверждает полное обезвоживание образца до температуры 200°C. Далее следует стадия экзотермического взаимодействия нитрата никеля и глицина на нанопроволках Al_2O_3 , сопровождающаяся уменьшением массы образца (рис. 4, кр. ДТА, ТГ). Масса продукта составляет 16.6 мг вместо 11.7 мг (в случае полного восстановления никеля), что соответствует протеканию процесса восстановления на 87.2% согласно реакции (1).

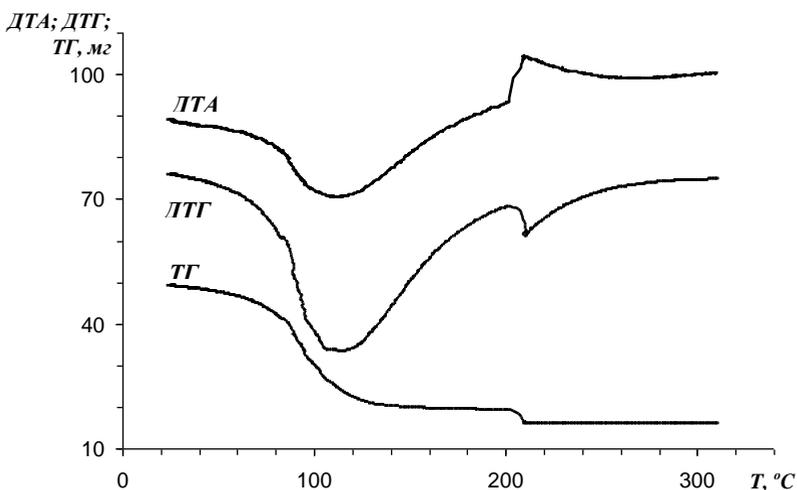


Рис.4. ДТА/ТГ/ДТГ кривые нанопроволок Al_2O_3 , пропитанных насыщенным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. $V=20^\circ/\text{мин}$, $m=50 \text{ мг}$.

Рентгенофазовый анализ продуктов превращения. Согласно рентгенофазовым исследованиям (рис. 5), в продукте превращения образца I обнаружены металлический никель, а также небольшое количество NiO (рис. 5, кр. 1). Продукт превращения образца II — преимущественно металлический никель (со следами невосстановленного NiO), тогда как продукты превращения образца III являются рентгеноаморфными (рис.5).

Расчет эффективной энергии активации. Исследования вышеназванных образцов проводились также при различных скоростях нагрева. Известно, что скорость нагрева влияет на температурный интервал протекания взаимодействий, сдвигая его в сторону более высоких значений при увеличении скорости нагрева [13]. Соответственно с увеличением скорости нагрева в сторону более высоких значений смещается и температура, соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА ($T_{\text{max}}^{\text{ДТА}}$).

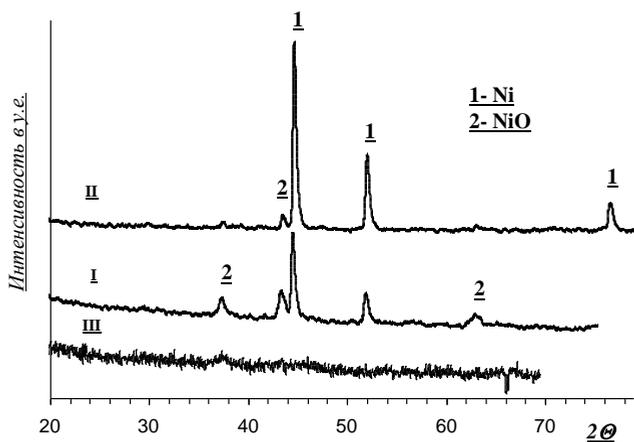


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов превращения образцов I, II и III.

На рис. 6 на примере порошковой смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ продемонстрировано влияние скорости нагрева на температуру, соответствующую максимальному отклонению на кривой ДТА ($T_{\text{max}}^{\text{DTA}}$). Таким образом, при увеличении скорости нагрева температура, соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА ($T_{\text{max}}^{\text{DTA}}$), смещается приблизительно на 45°C .

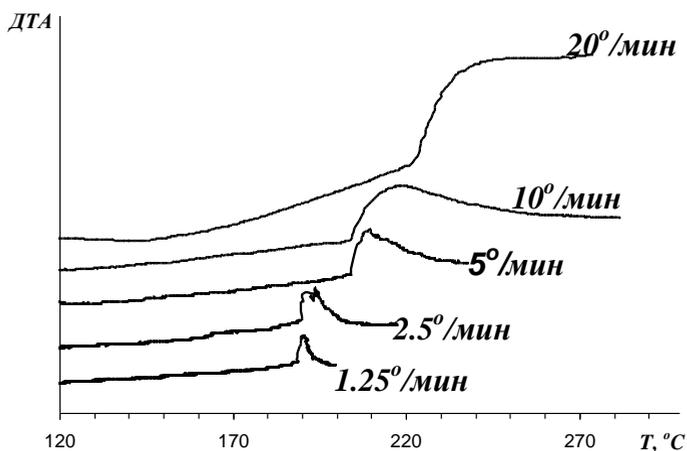


Рис. 6. ДТА кривые порошковой смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, полученные в условиях различных скоростей нагрева: 1.25, 2.5, 5, 10, $20^\circ/\text{мин}$

Описанное явление лежит в основе методов Киссинджера [14] и Старинка [15,16] для расчета кинетических параметров в неизотермическом анализе. В работе [17], однако, было показано, что независимо от выбранного метода значения рассчитанных кинетических параметров достаточно близки (± 2.5 кДж/моль). По этой причине в данной работе для расчета эффективных значений энергий активации изученных процессов был выбран более простой метод расчета Киссинджера.

По методу Киссинджера значение эффективной энергии активации рассчитывается на основе экспериментов, проведенных при различных скоростях нагрева V ($^\circ/\text{мин}$), исходя из прямолинейной зависимости

$\left(\frac{V}{(T_{\text{max}}^{\text{DTA}})^2} \right) - \left(\frac{1}{T_{\text{max}}^{\text{DTA}}} \right)$, где $T_{\text{max}}^{\text{DTA}}$ – температура, соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА.

$$\ln \left(\frac{V}{(T_{\text{max}}^{\text{DTA}})^2} \right) = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{max}}^{\text{DTA}}} \right).$$

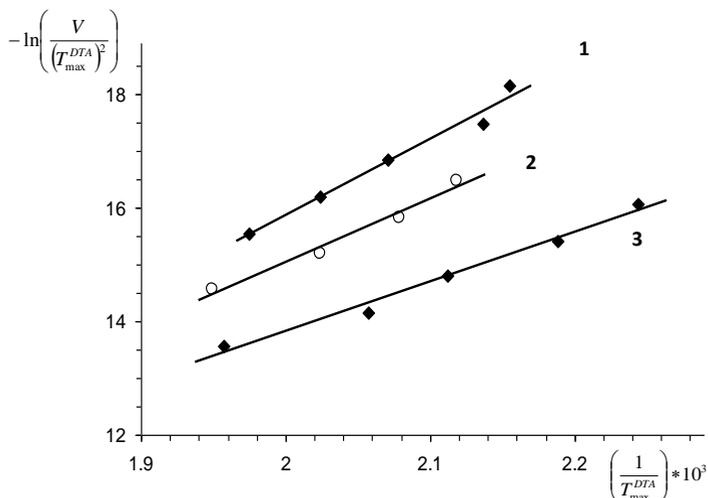


Рис. 7. Расчет эффективной энергии активации по методу Киссинджера для образцов I (1), II (2) и III (3).

С помощью приведенного уравнения рассчитаны значения эффективной энергии активации процессов восстановления никеля глицином в исследуемых образцах (рис. 7).

Расчитанные значения энергий активации исследованных процессов приведены в таблице (расчетные данные приводятся с точностью ± 1 кДж/моль).

Таблица

Исследуемый образец	Состав исходного образца	E_a , кДж/моль
I	порошковая смесь $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_2CH_2COOH$	112.7
II	гель $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_2CH_2COOH$	92.2
III	нанопфибры Al_2O_3 , пропитанные насыщенным водным раствором $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_2CH_2COOH$	73.8

По данным таблицы, при переходе от образца I к II наблюдается снижение значений энергии активации процесса восстановления на 20.5 кДж/моль. Это можно объяснить тем, что в исследуемом образце II максимально равномерное (практически на молекулярном уровне) распределение реагентов способствует увеличению скорости протекания реакции восстановления [3-7] и снижению значения эффективной энергии активации. Наиболее низкое значение эффективной энергии активации в случае образца III (73.8 кДж/моль) предположительно можно связать с наличием каталитической поверхности нанопфибров Al_2O_3 , на которых протекает взаимодействие [5,18].

Анализируя полученные выше результаты, можно заметить, что взаимодействие в исследуемых образцах I, II и III протекает при более

низких температурах по сравнению с разложением отдельно взятых реагентов. В частности, в одинаковых условиях экзотермические взаимодействия в исследуемых образцах I, II и III протекают при температурах 200, 230 и 190°C, соответственно (рис. 8), в то время как обезвоженный кристаллогидрат нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) разлагается при температурах от 240 до 350°C, а разложение глицина имеет место в температурном интервале 320-450°C (рис. 1).

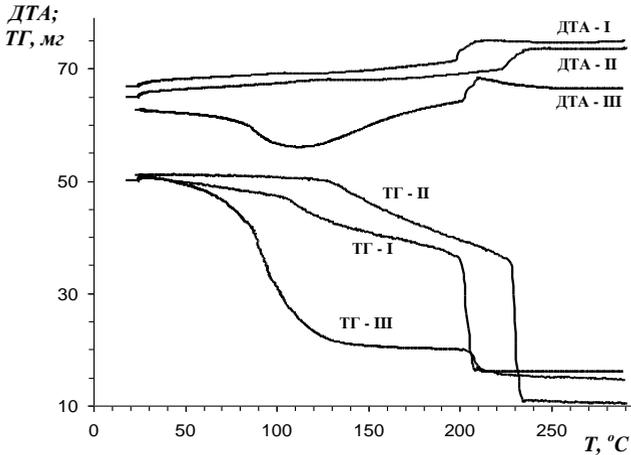


Рис. 8. ДТА и ТГ кривые превращения образцов I, II и III. $m=50$ мг, $V=20^\circ/\text{мин}$.

Таким образом, сравнение ДТА и ТГ кривых для всех изученных образцов (рис. 8) показывает, что наибольшее значение степени превращения – 95.2%, регистрируется в случае с гелированным образцом (образец II). Подобное явление объясняется как результат наиболее равномерного распределения исходных реагентов в исследуемом образце. Результаты рентгенофазового исследования, в свою очередь, подтверждают высокий процент превращения никеля в случае образца II по сравнению с другими образцами. Расчет значений эффективных энергий активации изученных процессов показывает, что энергия активации процесса восстановления сильно зависит от способа подготовки образца.

ՆԻԿԵԼԻ ՆԻՏՐԱՏ-ԳԼԻՑԻՆ ԿՄԱԿԱՐԳԻ DTA/TG ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՉ ԻԶՈՌԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ե. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ

Ներկայացվող աշխատանքում դիֆերենցիալ-ջերմային, թերմոգրավիմետրիական և ռենտգենաֆազային եղանակների օգնությամբ հետազոտված է լուծույթների (հեղուկաֆազ) այրմամբ սինթեզի (solution combustion synthesis - SCS) եղանակում մոդելային համարվող $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - գլիցին խառնուրդը: Այս համակարգը հետազոտված է երեք փորձանմուշների՝ փոշեխառնուրդի, գելի և $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - գլիցին հափեցած լուծույթով ներծծված (տողորված) Al_2O_3 նանոթելիկների տեսքով: Հետազոտված են

նշված փոխազդեցությունների ընթանալու օրինաչափությունները՝ կախված Հետազոտվող նմուշների պատրաստման եղանակից և Հաշվված են այդ ուսակցիաների էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիաների արժեքները:

DTA/TG STUDY OF NICKEL NITRATE - GLYCINE SYSTEM IN NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

Y. G. GRIGORYAN and O. M. NIAZYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: yevea.grig@gmail.com

In this work the results of DTA/TG and XRD studies of the solution combustion synthesis model $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Glycine system are presented. The system under study was prepared by three different ways: (i) mechanical mixing the initial reagents $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and glycine, (ii) heating up in controllable condition the saturated aqueous solution of the nickel nitrate and glycine until the melting, dehydration processes are completed and the gel phase has formed, and (iii) impregnation of the Al_2O_3 nanofibers with saturated aqueous solution of the nickel nitrate and glycine. The features of interactions depending on samples preparation methods are presented and effective activation energy values were calculated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wena Wei, Wu Jin-Ming // RSC Adv., 2014, v. 4, p. 58090.
- [2] Mukasyan A.S., Dinka P. // Int. J. SHS, 2007, v. 16, p. 23.
- [3] Manukyan Kh.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., Mukasyan A.S. // J. Phys. Chem. C., 2013, v. 117, p. 24417.
- [4] Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. // Chem. Rev., 2016, v. 23, p.14493.
- [5] González-Cortés S.L., Imbert F.E. // Applied Catalysis A: General, 2013, v. 452, p.117.
- [6] Aruna S.T., Mukasyan A.S. // Combustion Synthesis and Nanomaterials. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2008, v. 12, p. 44.
- [7] Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. // Combustion Synthesis: An Update. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2002, v. 6, p.507.
- [8] Deshpande K., Mukasyan A.S., Varma A. // Chem. Mater., 2004, v. 16, p. 4896.
- [9] Erri P., Nader J., Varma A. // Adv. Mater., 2008, v. 20, p. 1243.
- [10] Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. // AIChE J., 2011, v. 57, p. 3473.
- [11] Groven L.J., Puszynski J.A. // Mater. Lett., 2012, v. 73, p. 126.
- [12] Cross A., Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. // Ind. Eng. Chem. Res., 2012, v. 51, p. 12004.
- [13] Grigoryan Y.G., Niazyan O.M., Kharatyan S.L. // Russ. J. of Phys. Chem. B, 2008, v. 2, p. 711.
- [14] Kissinger H.E. // Anal. Chem., 1957, v 29, p. 1702.
- [15] Starink M.J. // Thermochim Acta, 2003, v. 404, p. 163.
- [16] Starink M.J. // Thermochim Acta, 1996, v. 288, p. 97.
- [17] Baghdasaryan A.M., Niazyan O.M., Khachatryan H.L., Kharatyan S.L. // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, v 43, p. 216.
- [18] Gonzalez-Cortes S.L., Xiao T.C., Rodulfo-Baechler S.M.A., Green M.L.H. // J. Mol. Catal. A: Chem., 2005, v. 240, p. 214.