

УДК 544.2

DOI: 10.21209/2308-8761-2018-13-4-90-100

Алексей Григорьевич Гнедовец¹,

кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник,

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

(119334, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49),

e-mail: agg@imet.ac.ru

Сергей Федорович Забелин²,

доктор технических наук, профессор,

Забайкальский государственный университет

(672039, Россия, г. Чита, ул. Александро-Заводская, 30),

e-mail: s.zabelin2012@yandex.ru

Виктор Александрович Зеленский³,

кандидат физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник,

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

(119334, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49),

e-mail: zelensky55@bk.ru

Алексей Борисович Анкудинов⁴,

старший научный сотрудник,

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

(119334, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 49),

e-mail: zelensky55@bk.ru

Создание носителей катализаторов методами порошковой металлургии с использованием порообразователей⁵

Приведён анализ получения высокопористых металлических материалов (губки, пены или ячеистые) с использованием различных порообразователей. Экспериментально исследованы два способа получения объёмных высокопористых никелевых носителя катализаторов: процесс спекания – испарения и процесс спекания – растворения. Проведён анализ двух технологий создания высокопористых материалов на основе нанопорошка никеля, полученного методами электровзрыва проводника и разложением нестабильных соединений. Установлено, что создание объёмных высокопористых никелевых носителей катализаторов

¹А. Г. Гнедовец – подбор технологических приёмов и оформление статьи.

²С. Ф. Забелин – систематизация материалов исследования, постановка задач и экспериментов исследования.

³В. А. Зеленский – проведение экспериментальных опытов, компактирование и спекание порошков.

⁴А. Б. Анкудинов – проведение экспериментальных опытов, определение свойств порошков.

⁵Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00337-а, и Президиума РАН, Программа фундаментальных исследований РАН 34П. Исследования методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа проведены с привлечением средств государственного задания № 007-00129-18-00.

с развитой поверхностью и иерархической структурой порового пространства возможно с последующим спеканием металлических частиц и удалением порообразователей. При этом: методом спекания – испарения с использованием твёрдого порообразователя получен высокопористый материал со сквозной пористостью 65–70 %; использование в качестве исходного сырья нанопорошков никеля различного происхождения позволяет формировать материал с высоким значением удельной поверхности.

Ключевые слова: высокопористые материалы, носители катализаторов, порообразователи, порошковая металлургия, нанопорошки никеля, прессование, спекание

Анализ способов порошковой металлургии для получения проницаемых высокопористых мембранно-каталитических систем. В мембранных реакторах с газофазными гетерогенно- каталитическими реакциями по сравнению с традиционными реакторами с насыпным катализатором значительно улучшен массо- и теплообмен. Исследования возможности применения катализаторов на пористых металлических носителях являются перспективными.

Известно получение высокопористых металлических и керамических материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, литья, продувки расплавов газом, проката, электрохимической обработки, осаждения и др. Однако в последнее время активно развиваются методы получения пористых металлических материалов методами порошковой металлургии с использованием временного наполнителя пор – порообразователя. В ряде работ [6; 9; 10; 11] проведён детальный анализ современного состояния исследований в области создания высокопористых металлических материалов (их также называют металлическими пенами, губками или ячеистыми материалами).

Особый интерес представляют материалы, имеющие бимодальное распределение пор по размерам, иначе – материалы с иерархической пористостью [1; 2; 4]. Улучшенные транспортные свойства в таких материалах обусловлены наличием пор большого размера (макропор). Поры малых размеров (микро- и нанопоры) совместно с микро-рельефом обеспечивают большую удельную поверхность, что важно для практического использования, так как на поверхности происходят адсорбция, десорбция и химические превращения реагентов. Технология порошковой металлургии позволяет получать макропоры за счёт крупных частиц порообразователя, при этом микро- и нанопоры создаются благодаря использованию высокодисперсных металлических порошков.

Ещё одним интересным направлением является модификация поверхности порового пространства каталитически-активными оксидными или металлическими центрами нанометровых размеров [3; 5; 7]. Такие центры могут создаваться методами осаждения из растворов, золь-гель методом, перекоденсацией и др.

Насколько известно авторам статьи, создание высокопористых носителей катализаторов на основе нанопорошков металлов методами порошковой металлургии остаётся практически неизученным. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки никеля.

Создание высокопористых никелевых носителей катализаторов. Материалы и методика эксперимента. Использованы два способа получения объёмных высокопористых материалов: ПСИ – процесс спекания – испарения (SEP, sintering – evaporation process) и ПСР – процесс спекания – растворения (SDP, sintering – dissolution process). Схемы этих процессов показаны на рис. 1 и 2.

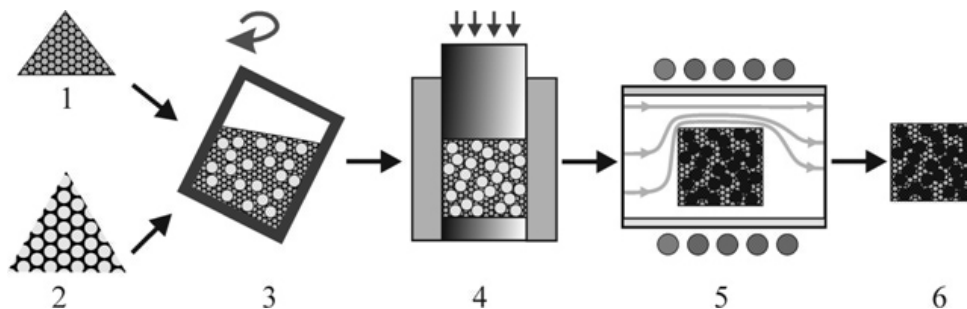


Рис. 1. Схема процесса спекания – испарения (ПСИ): 1 – металлический порошок Ni ; 2 – порошок порообразователя NH_4HCO_3 ; 3 – перемешивание порошков; 4 – прессование; 5 – разложение и отгонка порообразователя и спекание прессовки; 6 – пористый образец

Fig. 1. Scheme of sintering – evaporation process (PSI): 1 – metal powder Ni ; 2 – powder of pore former NH_4HCO_3 ; 3 – mixing of powders; 4 – pressing; 5 – decomposition and distillation of blowing agent and sintering of compact; 6 – porous sample

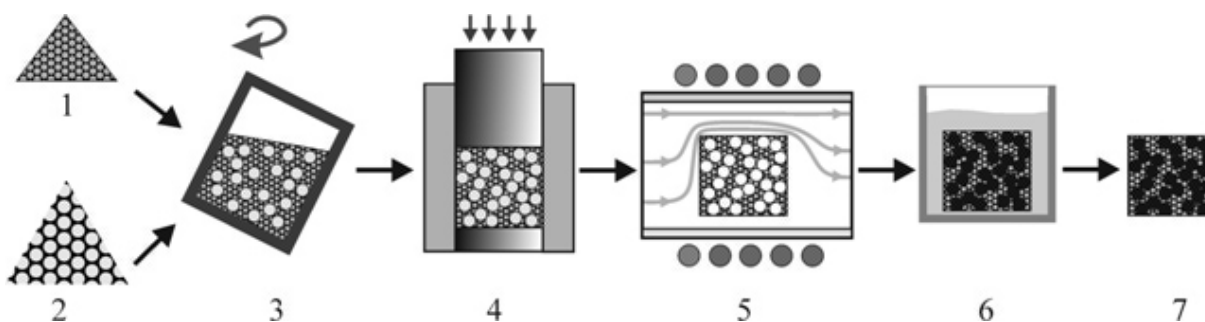


Рис. 2. Схема процесса спекания – растворения (ПСР): 1 – металлический порошок Ni ; 2 – порошок порообразователя $NaCl$; 3 – перемешивание порошков; 4 – прессование; 5 – спекание; 6 – вымывание порообразователя; 7 – пористый образец

Fig. 2. Scheme of sintering – dissolution process: 1 – metal powder Ni ; 2 – powder of porogen $NaCl$; 3 – mixing of powders; 4 – pressing; 5 – sintering; 6 – elution of blowing agent; 7 – porous sample

При создании пористых металлических материалов использовались микропорошок никелевый карбонильный (ГОСТ 9722-79) с огранёнными частицами размером менее 10 мкм и нанопорошок никеля со средним размером сферических частиц 68 нм, полученный методом электрического взрыва проводника в атмосфере аргона (Передовые порошковые технологии, Россия, соответствует ТУ 4-25-98). Микрофотографии этих порошков приведены на рис. 3. Кроме этих коммерческих порошков методом разложения формиата дигидрата никеля $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (ТУ 6-09-743-77) был синтезирован нанопорошок никеля узкого фракционного состава.

В качестве порообразователей выбраны бикарбонат аммония NH_4HCO_3 (ГОСТ 3762-78) и хлорид натрия $NaCl$ (ГОСТ Р 51574-2000). Выбор обусловлен тем, что гидрокарбонат аммония термически неустоек и при нагревании разлагается, а хлорид натрия хорошо растворяется в воде. Измельчение порошков порообразователей проводилось на планетарной микромельнице PULVERISETTE 7 (FRITZSCH, Германия) и в экспериментах использовали фракцию 25–40 мкм.

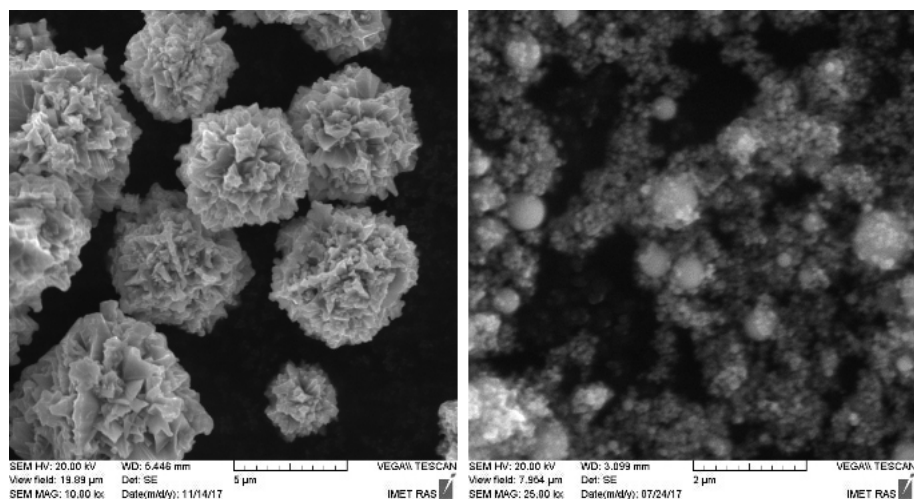


Рис. 3. Порошки карбонильного никеля (слева) и никеля, полученного методом электрического взрыва проводника (справа)

Fig. 3. Powders of carbonyl nickel (left) and nickel obtained by electric explosion of a conductor (on the right)

Перемешивание порошков металла и порообразователя осуществлялось на смесителе С2.0 (Вибротехник, Россия), а их прессование – на гидравлическом прессе П-250 (Точмашприбор, Россия). Образцы прессовались в цилиндрической матрице с внутренним диаметром 27 мм. Высота образцов составляла 10–12 мм.

Химико-термическая обработка порошков и спекание прессовок проводились в трубчатой печи ИМЕТРОН-А в газоплотной кварцевой реторте с внутренним диаметром 52 мм и длиной 80 см.

Физико-химический и структурный анализ полученных нанопорошков и объёмных пористых материалов включал в себя:

- рентгенофазовый анализ (РФА) в фильтрованном $Cu K_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-3м (ЛНПО «Буревестник», Россия);
- измерение удельной поверхности методом БЭТ на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3000 (Micromeritics, США);
- определение пористости методом гидростатического взвешивания;
- электронную микроскопию на сканирующих электронных микроскопах LEO430i (Carl Zeiss, Германия) и TESCAN VEGA II SBU (Tescan, Чехия);
- энергодисперсионный анализ на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA II SBU (Tescan, Чехия).

Высокопористые материалы на основе нанопорошков никеля, полученных методом электрического взрыва проводника. При создании пористых образцов исходными компонентами служили нанопорошок никеля, полученный методом электрического взрыва проводника, со средним размером частиц 68 нм и измельчённые до 40 мкм порообразователи бикарбонат аммония NH_4HCO_3 и хлорид натрия $NaCl$.

Спекание – одна из основных операций изготовления мембранных материалов – проводилось в интервале 700–900 °С в потоке водорода. Время спекания – 120 минут. При таких режимах обработки образцы из никеля имели наилучшее соотношение открытой пористости и прочности. Образцы, полученные без использования

порообразователя, состоят из частично спекённых частиц никеля и имеют открытую пористость (рис. 4).

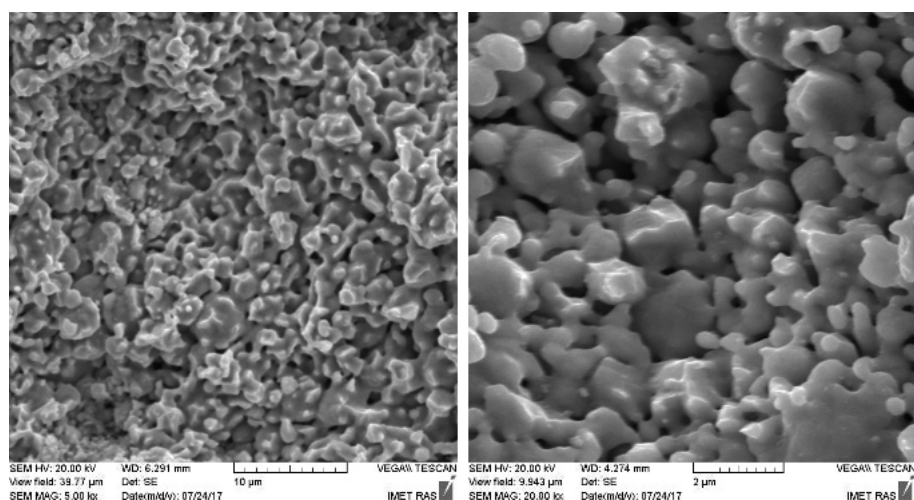


Рис. 4. РЭМ-изображения при разных увеличениях пористого Ni , полученного без использования порообразователя

Fig. 4. SEM images at different magnifications of porous Ni obtained without the use of a blowing agent

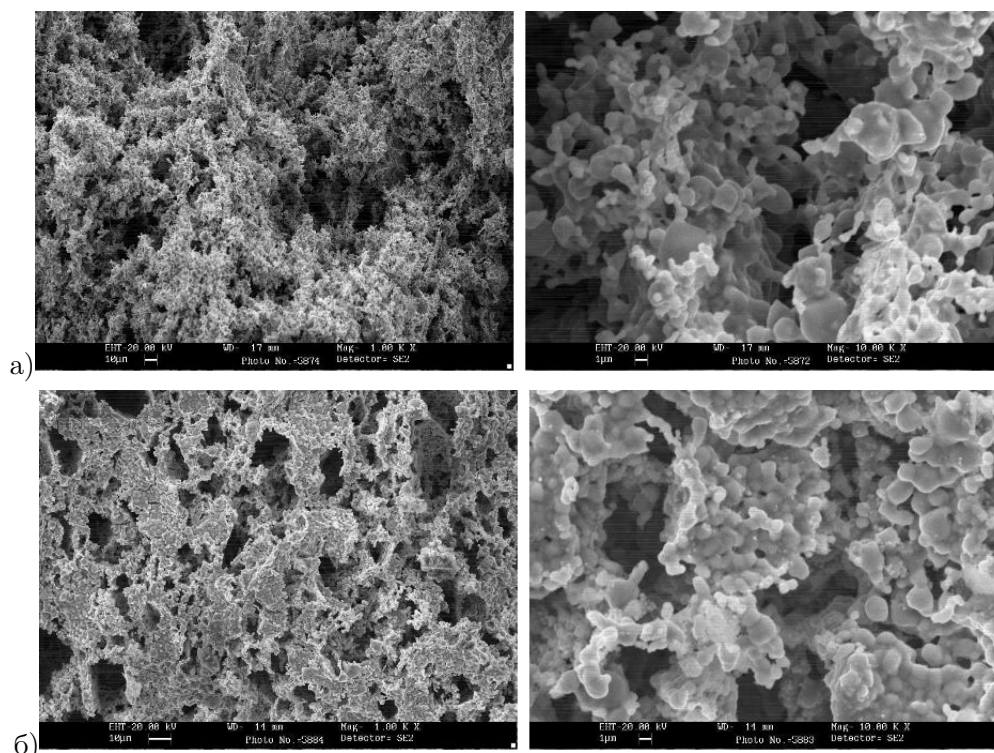


Рис. 5. РЭМ-изображения при разных увеличениях пористого Ni , полученного с использованием порообразователей:

(а – NH_4HCO_3 (образец 4); б – $NaCl$ (образец 7))

Fig. 5. SEM images at different magnifications of porous Ni obtained using pore formers: а – NH_4HCO_3 (Sample 4); б – $NaCl$ (Sample 7)

Объёмная доля порообразователей в порошковых смесях для прессования варьировалась в пределах 60–80 об.%. Прессование проводилось при давлении 300 МПа. Порообразователи удалялись из изделий – гидрокарбонат аммония отгонялся из спрессованных образцов в потоке аргона по режиму: нагрев 120 минут до температуры 120°C, далее – выдержка при этой температуре 120 минут. Хлорид натрия вымывался из образцов после спекания посредством кипячения образцов в воде.

Структурные характеристики полученных образцов пористого никеля представлены в таблице.

Таблица

Структурные характеристики пористого никеля для разных условий получения

№ п/п	Состав порошка Ni/ПО, об.%	Давление прессования, МПа	Температура спекания, °С	Плотность образца, г/см ³	Относительная плотность, %	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %
Без преобразователя:							
1	100/0	7	700	5,98	67,1	32,9	0
2	100/0	70	700	6,71	74,2	25,8	0
Порообразователь – бикарбонат аммония NH_4HCO_3 :							
3	40/60	300	700	3,99	44,8	52,0	3,2
4	30/70	300	700	2,93	33,0	66,0	1,0
5	20/300	7	900	2,82	31,6	65,8	2,6
Порообразователь – хлорид натрия $NaCl$:							
6	40/60	300	700	3,42	38,4	48,6	13,0
7	30/70	300	700	2,54	28,5	65,1	6,4
8	20/300	7	900	2,86	32,2	66,6	1,2

Плотность изделий и их открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания. В зависимости от режима обработки характеристики пористого никеля, полученного с использованием порообразователя: плотность – 2,5–3,9 г/см³, относительная плотность – 28,5–44,8 %, открытая пористость – 48,6–66,6 %, закрытая пористость – 1,0–13,0 %. В отличие от известных способов обработки в качестве исходного материала использовались порошки никеля наноразмерного диапазона. Это позволило наряду с макропорами микронных размеров, формируемыми порообразователем, создать развитую нанопористую поверхность, образованную агломератами наночастиц Ni . Микрофотографии изломов пористых образцов из нанопорошка Ni , полученного по электровзрывной технологии, показаны на рис. 5.

Высокопористые материалы на основе нанопорошков никеля, полученных методом разложения нестабильных соединений

Нанопорошок никеля (рис. 3), полученный взрывом проводника, содержит значительное количество частиц микронных размеров, которые сохраняются в неизменном виде и в пористом материале, получаемом из него (рис. 4). Поэтому для создания образцов с однородной структурой внутрипорового пространства был применён нанопорошок, получаемый методом термического разложения формиата никеля. Режимы получения данного порошка отработаны нами ранее и изложены в работе [3]. Рентгенофазовый анализ (рис. 6) показал, что полученный порошок имел нанокристаллическую структуру, и удельная поверхность нанопорошка составила $4,61 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц никеля 146 нм.

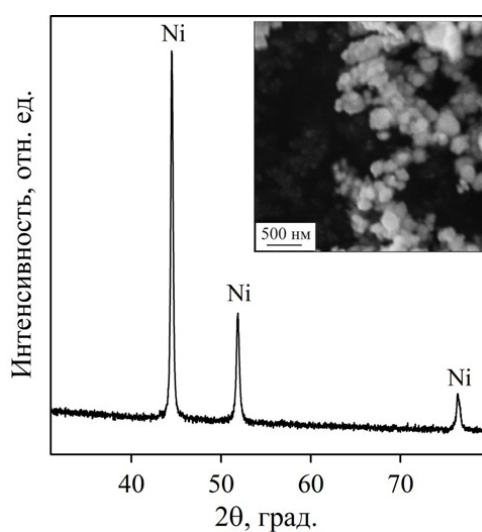


Рис. 6. Рентгенограмма синтезированного порошка никеля. На вставке показано РЭМ-изображение

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of synthesized nickel powder. The inset shows the SEM image

Пористый материал в виде цилиндрических образцов из данного порошка изготавливался с использованием бикарбоната аммония в качестве порообразователя. Соотношение Ni/NH_4HCO_3 по объёму в прессовках составляло 30/70. Образцы спекались в течение 120 мин при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в потоке водорода. Открытая пористость составила 53 %.

Полученные образцы обладали ярко выраженной иерархической пористостью (рис. 7). Размер макропор достигал десятков мкм, а их стенки, состоящие из тонких слоёв частично спечённых наночастиц никеля, включали поры субмикронных размеров.

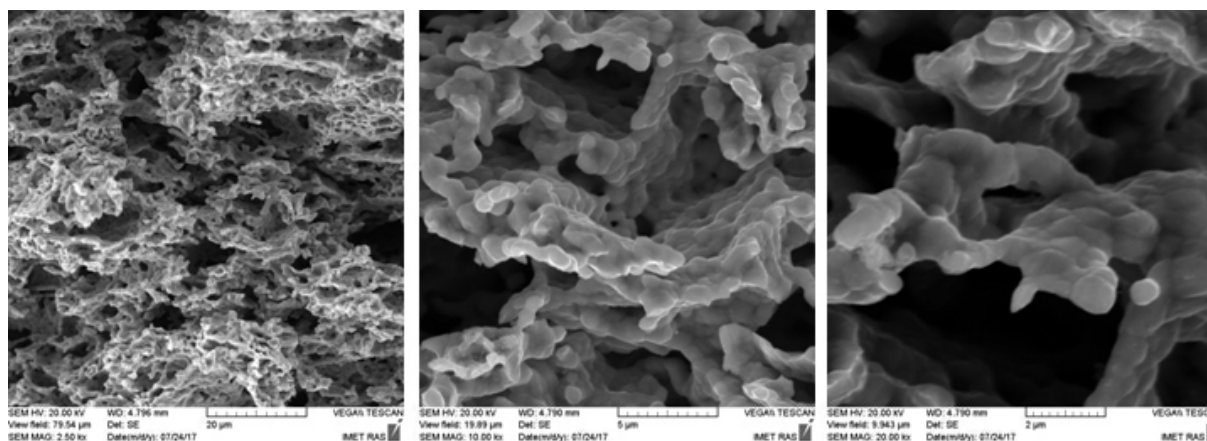


Рис. 7. РЭМ-изображения структуры пористого Ni , полученного спеканием синтезированного порошка с использованием бикарбоната аммония в качестве порообразователя

Fig. 7. SEM images of a porous Ni structure obtained by sintering a synthesized powder using ammonium bicarbonate as a blowing agent

Проведено сравнение структуры пористых образцов, изготовленных из нанопорошков никеля, с аналогичным материалом из карбонильного порошка (рис. 8). При практически равных размерах пор в обоих материалах наблюдается существенная разница в морфологии внутрипорового пространства. Поверхность пор менее развита и имеет гладкий вид. Межпоровые перегородки утолщены и представляют собой нагромождение агломератов, которые по размеру и форме близки к исходному порошку карбонильного никеля (рис. 3). Полученный пористый материал унаследовал структуру исходного порошка.

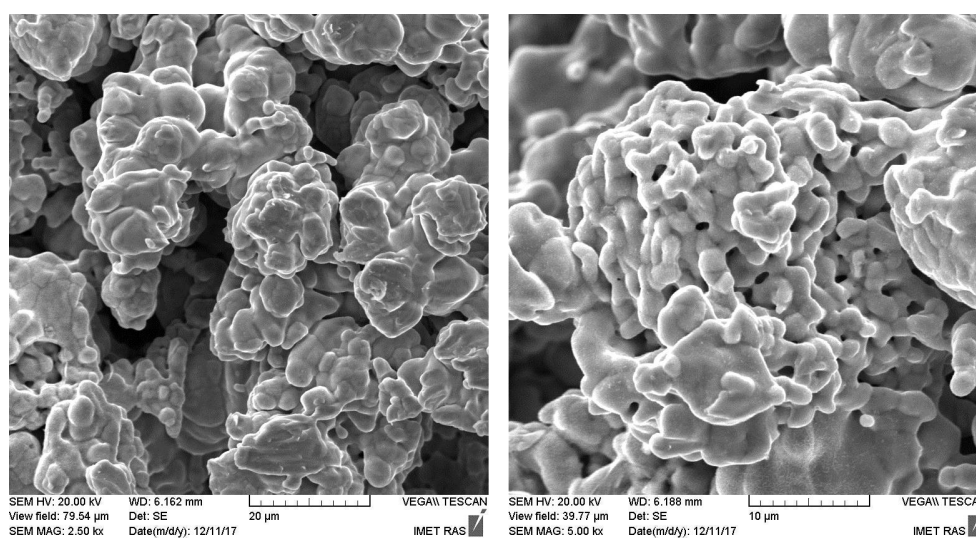


Рис. 8. РЭМ-изображения при разных увеличениях пористого материала, полученного спеканием из карбонильного никелевого порошка

Fig. 8. SEM images at different magnifications of a porous material obtained by sintering from a carbonyl nickel powder

Выводы. Установлено, что создание объёмных высокопористых никелевых носителей катализаторов с развитой поверхностью и иерархической структурой порового пространства возможно на основе предварительного прессования смесей нанопорошков металла и порообразователей с последующим спеканием металлических частиц и удалением порообразователей. При этом:

1. Методом спекания – испарения с использованием твёрдого порообразователя получен высокопористый материал со сквозной пористостью 65–70 %.

2. Использование в качестве исходного сырья нанопорошков никеля различного происхождения позволяет формировать материал с высоким значением удельной поверхности.

Список литературы

1. Изаак Т. И., Водянкина О. В. Макропористые монолитные материалы: синтез, свойства, применение // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 1. С. 80–92.

2. Сабирова З. А., Данилова М. М., Зайковский В. И., Кузин Н. А., Кириллов В. А., Кригер Т. А., Мещеряков В. Д., Рудина Н. А., Бризицкий О. Ф., Хробостов Л. Н. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, № 3. С. 449–456.

3. Alymov M. I., Rubtsov N. M., Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Zelensky V. A. and Ankudinov A. B. Combustion and passivation of nickel nanoparticles // Mendeleev Commun. 2017. No. 7. Pp. 631–633.

4. Danilova M. M., Fedorova Z. A., Zaikovskii V. I., Porsin A. V., Kirillov V. A., Krieger T. A. Porous nickel-based catalysts for combined steam and carbon dioxide reforming of methane // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. Vol. 147. Pp. 858–863.

5. Kränzlin N., Niederberger M. Controlled fabrication of porous metals from the nanometer to the macroscopic scale // Materials Horizons. 2015. Vol. 2, No. 4. Pp. 359–377.

6. Singh S., Bhatnagar N. A survey of fabrication and application of metallic foams (1925–2017) // Journal of Porous Materials. 2017. Vol. 24. Pp. 1–18.

7. Stanev L., Kolev M., Drenchev B., Drenchev L. Open-cell metallic porous materials obtained through space holders. Part I: Production methods. A review // Journal of Manufacturing Science and Engineering. 2017. Vol. 139, No. 5. Pp. 050801.

8. Stanev L., Kolev M., Drenchev B., Drenchev L. 2017. Open-cell metallic porous materials obtained through space holders – Part II: Structure and properties. A review // Journal of Manufacturing Science and Engineering. 2017. Vol. 139, No. 5. Pp. 050802.

9. Yuan Z. Y., Su B. L. Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials // Journal of Materials Chemistry. 2006. Vol. 16, No. 7. Pp. 663–677.

10. Zhang J., Li C. M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // Chemical Society Reviews. 2012. Vol. 41, No. 21. Pp. 7016–7031.

11. Zhang F., Yuan C., Lu X., Zhang L., Che Q., Zhang, X. Facile growth of mesoporous Co₃O₄ nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors // Journal of Power Sources. 2012. Vol. 203. Pp. 250–256.

Статья поступила в редакцию 15.05.2018; принята к публикации 27.06.2018

Библиографическое описание статьи

Гнедовец А. Г., Забелин С. Ф., Зеленский В. А., Анжуудинов А. Б. Создание носителей катализаторов методами порошковой металлургии с использованием порообразователей //

Учёные записки Забайкальского государственного университета. Сер. Физика, математика, техника, технология. 2018. Т. 13, № 4. С. 90–100. DOI: 10.21209/2308-8761-2018-13-4-90-100.

Alexey G. Gnedovets¹,

Candidate of Physics and Mathematics,

Senior Researcher,

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science

Russian Academy of Sciences

(49 Leninsky pr., Moscow, 119334, Russia),

e-mail: agg@imet.ac.ru

Sergey F. Zabelin²,

Doctor of Engineering Science, Professor,

Transbaikal State University

(30 Aleksandro-Zavodskaya st., Chita, 672039, Russia),

e-mail: s.zabelin2012@yandex.ru

Victor A. Zelensky³,

Candidate of Physics and Mathematics, Leading Researcher,

A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Russian Academy of Sciences

(49 Leninsky pr., Moscow, 119334, Russia),

e-mail: zelensky55@bk.ru

Alexey B. Ankudinov⁴,

Senior Researcher,

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science Russian Academy of Sciences

(49 Leninsky pr., Moscow, 119334, Russia),

e-mail: zelensky55@bk.ru

Creation of Catalyst Carriers by Methods of Powder Metallurgy Using Blowing Agents ⁵

The analysis of high-porous metal materials (sponges, foams or cellular) with the use of various blowing agents is presented. Two methods of obtaining bulk high-porous nickel carrier catalysts are experimentally investigated: sintering – evaporation process and sintering – dissolution process. The analysis of two technologies for the creation of high-porous materials based on nickel nanopowder obtained by methods of conductor electrical explosion and decomposition of unstable compounds. It is established that the creation of three-dimensional highly porous nickel catalysts with highly developed surface and hierarchical structure of the pore space is possible on the basis of the preliminary pressing of the nanopowders mixtures of metal and blowing agents, followed by sintering metal particles and removal of the blowing agents. At the same time, highly porous material with through porosity of 65–70 % was obtained

¹A. G. Gnedovets – selection of processing methods and preparation of the manuscript.

²S. F. Zabelin – systematization of materials research, setting goals and experiments of the research.

³V. A. Zelensky – pilot experiments, the compaction and sintering of powders.

⁴A. B. Ankudinov – carrying out of pilot experiments, the determination of the properties of powders.

⁵The work was supported by RFBR, grant No. 17-03-00337-a, and the RAS Presidium, the program of fundamental research of RAS 34P. Research methods of electron microscopy and x-ray phase analysis carried out with the involvement of the state task No. 007-00129-18-00.

by sintering-evaporation method using a solid blowing agent; use of nanopowders of nickel with different origin as a feedstock allows us to form a material with a high value of specific surface.

Keywords: highly porous materials, catalyst carriers, blowing agents, powder metallurgy, nickel nanopowders, pressing, sintering

References

1. Izaak T. I., Vodyankina O. V. Makroporistye monolitnye materialy: sintez, svoystva, primeneniye // *Uspekhi himii*. 2009. T. 78, № 1. S. 80–92.
2. Sabirova Z. A., Danilova M. M., Zajkovskij V. I., Kuzin N. A., Kirillov V. A., Kriger T. A., Meshcheryakov V. D., Rudina N. A., Brizickij O. F., Hrobostov L. N. Nikelevye katalizatory na osnove poristogo nikelya dlya reakcii parovoj konversii metana // *Kinetika i kataliz*. 2008. T. 49, № 3. S. 449–456.
3. Alymov M. I., Rubtsov N. M., Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Zelensky V. A. and Ankudinov A. B. Combustion and passivation of nickel nanoparticles // *Mendelev Commun*. 2017. No. 7. Pp. 631–633.
4. Danilova M. M., Fedorova Z. A., Zaikovskii V. I., Porsin A. V., Kirillov V. A., Krieger T. A. Porous nickel-based catalysts for combined steam and carbon dioxide reforming of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. Vol. 147. Pp. 858–863.
5. Kränzlin N., Niederberger M. Controlled fabrication of porous metals from the nanometer to the macroscopic scale // *Materials Horizons*. 2015. Vol. 2, No. 4. Pp. 359–377.
6. Singh S., Bhatnagar N. A survey of fabrication and application of metallic foams (1925–2017) // *Journal of Porous Materials*. 2017. Vol. 24. Pp. 1–18.
7. Stanev L., Kolev M., Drenchev B., Drenchev L. Open-cell metallic porous materials obtained through space holders. Part I: Production methods. A review // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2017. Vol. 139, No. 5. Pp. 050801.
8. Stanev L., Kolev M., Drenchev B., Drenchev L. 2017. Open-cell metallic porous materials obtained through space holders – Part II: Structure and properties. A review // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2017. Vol. 139, No. 5. Pp. 050802.
9. Yuan Z. Y., Su B. L. Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials // *Journal of Materials Chemistry*. 2006. Vol. 16, No. 7. Pp. 663–677.
10. Zhang J., Li C. M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41, No. 21. Pp. 7016–7031.
11. Zhang F., Yuan C., Lu X., Zhang L., Che Q., Zhang, X. Facile growth of mesoporous Co₃O₄ nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors // *Journal of Power Sources*. 2012. Vol. 203. Pp.250–256.

Received: May 15, 2018; accepted for publication June 26, 2018

Reference to article

Gnedovets A. G., Zabelin S. F., Zelensky V. A., Ankudinov A. B., Creation of catalyst carriers by methods of powder metallurgy using blowing agents // *Scholarly Notes of Transbaikal State University. Series Physics, Mathematics, Engineering, Technology*. 2018. Vol. 13, No 4. PP. 90–100. DOI: 10.21209/2308-8761-2018-13-4-90-100.