

АННОТАЦИЯ
отчета за второе полугодие 2013 года
о научных исследованиях, проводимых под руководством ведущих
ученых в российских образовательных учреждениях
высшего профессионального образования

Договор между Министерством образования и науки Российской Федерации, федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Тольяттинский государственный университет», и Романовым Алексеем Евгеньевичем о выделении гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования по направлению «Науки о материалах» от 24 июня 2013 г. № 14.В25.31.0011.

За отчетный период в ФГБОУ ВПО Тольяттинский государственный университет на средства гранта от 24 июня 2013 г. № 14.В25.31.0011 закуплено, в том числе уникальное, современное исследовательское оборудование, материалы и комплектующие на общую сумму свыше 14,9 млн. руб.

На конец года коллектив научно-исследовательской лаборатории «Нанокатализаторы и функциональные материалы», руководимый ведущим ученым Романовым Алексеем Евгеньевичем, включает 25 сотрудников, в том числе: 4 доктора наук, 7 кандидатов наук, 6 аспирантов, 5 студентов и 3 молодых исследователя, 18 из них – моложе 35 лет. За «Лабораторией» на сегодняшний день закреплено 6 помещений общей площадью 260 кв.м.

Заявленный в Проекте план научной работы на 2-е полугодие 2013 г. выполнен в полном объеме, при этом основные результаты заключаются в следующем:

1. Отремонтированы и запущены в эксплуатацию 5 научно-исследовательских и одна учебная лаборатория, предусмотренных в структуре «Лаборатории».
2. Проведены в соответствии с планом научные исследования и получены следующие основные результаты:

2.1. Обоснован выбор направления и методов исследования.

Катализаторы на основе металлов широко применяются в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей промышленности. По оценкам экспертов 90% продукции химической промышленности получается с использованием катализаторов. Объем катализаторов, выпускаемых в мире, достигает 800 тыс. тонн в год!

Традиционно, в России и за рубежом, для создания носителей катализаторов используют пористую керамику или оксидную основу, на которую различными способами наносят активные металлы и их оксиды. Такая технология порождает массу у катализаторов недостатков, среди них: малая удельная поверхность, низкая прочность, высокое гидродинамическое сопротивление.

Перспективными здесь могут стать нанокатализаторы на основе частиц с развитой поверхностью из неблагородных металлов и их оксидов, нанесенные на носители в виде сеток, лент, спиралей из металлов; они более термостабильны, прочны, легко регенерируются, удобны в эксплуатации и занимают меньше пространства, именно их разработке посвящен проект.

Данный проект направлен на создание из металлических пентагональных микро и нанообъектов принципиально новых катализаторов, у которых перечисленных недостатков практически нет, у которых удельная поверхность достигает значений 200-300 м²/г, причем нанокатализаторы хорошо закреплены на сетчатом носителе, чтобы не уносились потоками технологических жидкостей или газов, они могут легко и многократно регенерироваться. Особая сетчатая структура носителя, развитая поверхность частиц на нем обеспечивает хорошие условия для массо-теплообмена и более эффективное использование поверхности катализатора при проведении химических реакций. Таких катализаторов в мире пока не существует и это – проблема, лимитирующая экономику и расширение производства химической продукции.

В качестве основного метода выращивания нанокатализаторов на сетчатом носителе нами выбран метод электроосаждения металла. Метод электроосаждения металла из раствора электролита является одним из наиболее перспективных способов получения новых материалов, поскольку наряду со сравнительно простой технологией, низкой себестоимостью, возможностью автоматизации техпроцесса получения и целенаправленного управления формирующейся структурой путем варьирования технологических параметров, он позволяет детально исследовать процессы образования и роста кристаллов. Метод позволяет, изменяя состав электролита, природу подложки, варьируя условия электролиза получать отдельные нанообъекты и микрокристаллы, металлы и сплавы, аморфные, композиционные, наноструктурные материалы в виде пленок, фольг, покрытий, нано- и микрокристаллов, а также массивных материалов. В качестве объектов исследования выбраны нанокатализаторы на основе меди и никеля, предназначенные для очистки газовых выбросов от токсических примесей, производства метанола и переработки попутных нефтяных газов, нанесенные на сетчатые металлические носители из нержавеющей стали, титана, никеля и фехраля.

2.2. Разработана и изготовлена лабораторная установка для выращивания нано – и микрообъектов на сетчатом носителе.

Прибор представляет собой сложное электронное устройство, в котором имеются два предусилителя и двухканальной АЦП.

Программное обеспечение позволяет подключить несколько приборов к одному ПК и независимо работать на всех них одновременно. Программное обеспечение имеет удобный и простой интерфейс с множеством дополнительных возможностей: интегрирование, дифференцирование, преобразование Фурье и так далее.

Установка является основой для лабораторных и промышленных приборов, предназначенных для выращивания методом электроосаждения на металлическом носителе наночастиц, кристаллов, покрытий и слоев из неблагородных металлов.

2.3. Разработаны методики выращивания наночастиц, икосаэдрических малых частиц (ИМЧ), микрокристаллов, покрытий на сетчатом носителе.

В частности, методика получения ИМЧ методом электроосаждения металла включает следующие этапы:

- подготовка электролита;
- подготовка электрохимической ячейки;
- подготовка электродов;
- подготовка носителя;

- сборка электрохимической ячейки;
- подготовка оборудования;
- проведение электроосаждения;
- промывка образца;
- осмотр образца на сканирующем электронном микроскопе.

2.4. Разработана «Модель строения икосаэдрических малых частиц». Показано, что икосаэдрическая частица имеет 12 вершин, 30 рёбер и 20 граней, шесть осей симметрии пятого порядка, проходящих через вершины, десять осей третьего порядка, проходящих через центры граней, 15 зеркальных плоскостей симметрии. Все грани икосаэдрических частиц принадлежат одному семейству $\{111\}$.

В икосаэдрических малых частиц меди, имеющих 6 осей симметрии 5-го порядка, атомы вблизи плоскостей двойникования расположены в узлах ГПУ-решетки, отдельные сектора икосаэдра имеют локальную ГЦК-решетку, а пентагональная симметрия частицы обусловлена наличием в ней дефекта дисклинационного типа. Электронограмма от центра частицы имеет пентагональную симметрию. Параметр плотности упаковки такой икосаэдрической структуры существенно зависит от размера частицы и варьируется от 0,63 (хаотическая упаковка) до 0,74 (ГЦК-решетка). Показано, что частица содержит высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа и обладает большой, запасенной в объеме упругой энергией.

2.5. Теоретически обоснована идея работы. Новизна работы состоит в том, что принципиально новые нанокатализаторы с развитой поверхностью предлагается получать из икосаэдрических малых частиц (ИМЧ) на основе ГЦК - металлов, имеющих, шесть осей симметрии пятого порядка и содержащих уже в исходном состоянии высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа. Именно специфика этих частиц: особая огранка, наличие в них осей симметрии пятого порядка, дисклинаций, большая запасенная энергия, способствует образованию в них полостей в процессе отжига, а на их поверхности - вискеро́в, нанопор, специфического рельефа.

Сами частицы и слои из них предполагается выращивать методом электроосаждения металла на металлический сетчатый носитель из раствора электролита, затем для получения развитой поверхности микрочастиц проводится специальная термообработка или (и) химическое травление, при которых частицы окисляются, теряют огранку, на их поверхности растут вискеры и образуются нанопоры, а внутри полости. Удельная поверхность микрочастиц, нанесённых на носители увеличивается в тысячи раз.

Основная идея работы, заключается в том, что бы большую упругую энергию запасенную в объеме ИМЧ в процессе электрокристаллизации, в виде дисклинационных дефектов, целенаправленно превратить в поверхностную, то есть создать из икосаэдрических малых частиц, имеющих удельную поверхность $0,05 \text{ м}^2/\text{г}$, нано и микро объекты с развитой поверхностью (до $300 \text{ м}^2/\text{г}$). Способы увеличения удельной поверхности ИМЧ нами запатентованы и будут патентоваться.

2.6. Разработана методика получения из ИМЧ специфических нанообъектов, которая включает 2 основные операции:

- выращивание ИМЧ методом электроосаждения металла на сетчатом металлическом носителе;

